

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-091103

(43)Date of publication of application : 10.04.1989

---

(51)Int.Cl.

G02B 5/20

---

(21)Application number : 63-206216 (71)Applicant : EASTMAN KODAK CO

(22)Date of filing : 19.08.1988 (72)Inventor : SNOW ROBERT A  
MCGUCKIN HUGH G  
PONTICELLO IGNAZIO S  
DALY ROBERT C  
PACE LAUREL J  
FISCHER SANDRA K  
HANRAHAN MICHAEL J

---

(30)Priority

Priority number : 87 87486 Priority date : 20.08.1987 Priority country : US

---

(54) COLOR FILTER ARRAY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve a color filter array by incorporating a cationic vinyl polymer mordant contg. specific crosslinkable repeating units into one of the sets of filters.

CONSTITUTION: This color filter array consists of the intermediate inserted sets

of one mordanted anionic dye and the filters for the sections for cationic mordant. The cationic vinyl polymer mordant contg. the crosslinkable repeating units consisting of two ethylene units respectively forming a part of an ethylenic polymer main chain, the quaternary ammonium mordant component sides respectively suspended from these two ethylenic units and a component for crosslinking the polymer main chain via the mordant component photoformed by the addition reaction of the ethylenic groups is incorporated into one of the sets of the filters. As a result, the filter array is improved.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-91103

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)4月10日

G 02 B 5/20

1 0 1

7348-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全35頁)

⑮ 発明の名称 カラーフィルター配列

⑯ 特 願 昭63-206216

⑰ 出 願 昭63(1988)8月19日

優先権主張 ⑱ 1987年8月20日 ⑲ 米国(US) ⑳ 87486

㉑ 発 明 者 ロバート・アラン・スノー アメリカ合衆国ニューヨーク州14534, ビッツフォード, ストニントン・ドライブ 25  
㉒ 発 明 者 ヒュー・ジェラルド・マクガツキン アメリカ合衆国ニューヨーク州14615, ロチェスター市アルダーウッド・レーン 35  
㉓ 発 明 者 イグナジオ・サルヴァトアー・ボンテイセロ アメリカ合衆国ニューヨーク州14534, ビッツフォード, コツバー・ウツズ 21  
㉔ 出 願 人 イーストマン・コダック・カンパニー アメリカ合衆国ニューヨーク州14650, ロチェスター市ステート・ストリート 343  
㉕ 代 理 人 弁理士 湯浅 恭三 外4名  
最終頁に続く

#### 明 細 書

##### 1. 【発明の名称】

カラーフィルター配列

##### 2. 【特許請求の範囲】

1. カチオン性の媒染性部位を提供することができるポリマーマトリックスと少くとも一つの媒染されたアニオン性染料とから成る、横方向にずらされたフィルターの中間挿置された組から成るカラーフィルター配列であって、  
フィルターの上記の組の少くとも一つが、異なるエチレン性ポリマー主鎖の一部を各々形成する二つのエチレン単位から成る架橋性繰返し単位を含むカチオン性ビニルポリマー媒染剤、これら二つのエチレン性単位の各々からの第四アンモニウム媒染性成分側基、および、エチレン性基の付加反応によって光発生された媒染性成分を通じてポリマー主鎖を架橋する成分、から成ることを特徴とする、カラーフィルター配列。

##### 3. 【発明の詳細な説明】

###### 産業上の利用分野

本発明はカラーフィルター配列、カラーフィルター配列を含む可視表示装置、および、カラーフィルター配列を含むセンサーに関するものである。

###### 従 来 の 技 術

特許願No.189,081/1982 (1982年10月29日出願)に基づく東芝公開特許79246/1984は4-ビニル-N-メチル-ピリジニウム側基を含むカラーフィルター要素形成用のレジスト組成物を開示している。しかし、これらの側基を含む繰返し単位は、感光性が劣りかつ水性溶液を形成することができない組成物を選けるために、モル基準で10%またはそれ以下へ制限されるべきであることが観察される。

センダらの「CCDマイクロ・カラー・フィルター用の新しい深紫外線染色性のネガティブ・レジスト」、SPIE, 631 巻, Advances in Resist Technology and Processing III (1986), 187-191

## 特開昭64-91103 (2)

ページ、は電荷結合素子用のフィルター炭素の形成において使用するために、ビスアジドによって架橋される第四塩端末のアクリレート・グリシジルメタクリレート・コポリマーを開示している。この試みの一つの困難は、別の化合物、ビスアジド、を架橋の頼りとしていることである。反応剤の割合の変動がもちろん結果の非均質性に通ずる。もう一つの基本的困難は架橋用にきわめて短い紫外線（以後はUVともよぶ）波長を使用する必要があることである。このことは、半導体デバイス製作用に特別に開発された最も普通のパターン形成用露光設備を使用することを妨げるものである。

本発明の目的は、カチオン性の媒染性部位を提供し得るポリマーマトリックスと少くとも一つの媒染されたアニオン性染料とから成る横方向にずらされた（laterally displaced）フィルターの間隔挿置された（interlaid）組から成る、改善された性質をもつカラーフィルター配列を提供することである。

へ通過される光の輝度（luminance）を各ピクセル領域内で変調するための手段；および、一つのピクセル上に各々が重なっている横方向にずらされたフィルターの間隔挿置された組から成る、肉視可能表面へ通過される光の色光度（chrominance）を各ピクセル内で調節するためのフィルター配列；ら成る、肉視可能表面上でカラー画像を表示するためのデバイスを志向している。このデバイスは、フィルター配列が上述のとおりに構成されることを特徴とする。

本発明のカラーフィルター配列は、少くとも一つの媒染されたアニオン性染料とカチオン性の媒染用部位を提供するポリマーマトリックスで構成される、横方向にずらされたフィルターの間隔挿置された組から成る。フィルター配列は特定の好まれる形、さらに特定の以下に記載される形をとることができるけれども、本発明は、フィルター要素形状と染料色相の組合せの選択を含めた、慣用的フィルター配列パターンへ一般的に応用できる。

課題を解決するための手段

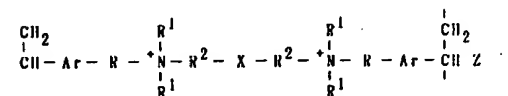
カラーフィルター配列は、フィルターの組の少くとも一つが、異なるエチレン性ポリマー主鎖の一部を各々形成する二つのエチレン性単位から成る架橋性繰返し単位を含むカチオン性ビニルポリマー媒染剤、これら二つのエチレン性単位の各々からの第四アンモニウム媒染性成分側基、および、エチレン性基の付加反応によって光発生される媒染性成分は通じてポリマー主鎖を架橋する成分、から成ることを特徴とする。

もう一つの側面においては、本発明は、各ピクセル中に光感知部分を含む半導体基板と、一つのピクセル上に各々が重なっている横方向にずらされたフィルターの間隔挿置された組から成る半導体基板へ光を向けるためのフィルター配列と、から成る、面積が $1 \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup>より各々小さい光感知ピクセルの配列を含む光感知半導体デバイスを志向している。

さらに一つの面においては、本発明は、多数の横方向にずらされたピクセル領域；肉視可能表面

本発明のすべての形において、フィルターの組の少くとも一つは、異なるエチレン性ポリマー主鎖の一部を各々形成する二つのエチレン性単位から成る架橋性繰返し単位を含むカチオン性ビニルポリマー媒染剤、二つのエチレン性単位の各々からの第四アンモニウム媒染性成分側基、および、媒染性成分を通してポリマー主鎖を架橋する光発生エチレン性成分、から成る。

！この種類の架橋性繰返し単位は式I



によって説明することができ、式中、各々の存在において独立に、

Ar は芳香族連結基であり、

R はメチレン基であり、

R<sup>1</sup> は低級アルキル基であり、

R<sup>2</sup> は2価連結基であり、

X は光発生された架橋性基であり、

Z は1個または1個より多くの釣合い用の対

イオンである。

上述のような媒染剤を含むフィルター要素の調製は、スペクトルの可視部および近紫外線において輻射線を吸収し得る三重 (triplet) 増感剤と、この三重増感剤から受け取られて記述の架橋性繰返し単位を提供するエネルギーに応答する一つまたは一つより多くの光架橋性ポリマーと、から成る写真的にネガ型のパターン形成性の媒染剤組成物を、慣用の半透明の、好ましくは透明の、あるいは光感知性の、担持要素のどれかの上で塗布することによって達成される。フィルター要素の形成は、フィルター要素のパターンを空間的に規定する被膜の画像露光、非露光媒染剤を除く現像、および、アニオン性の染料のインビビション、によって完成される。

本発明のフィルター要素を形成する際に用いられる光架橋性ポリマーは、エチレン性不飽和モノマーの付加重合と、媒染性および架橋性の部位を形成するその後の側基の改質と、によって形成される線状ポリマーである。光架橋性ポリマーは

Ar, R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> および Z は式 I について与えられた定義に相当し、

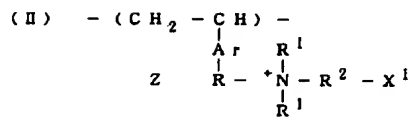
X<sup>1</sup> は光刺激されて架橋性基 X を生成することができる活性化されたビニル部分から成る基である。

芳香族連結基 Ar は便利な 2 価芳香族基のどれかであってもよい。この芳香族連結基は好ましくは 6 から 10 個の炭素原子を含むアリーレン基である。代表的アリーレン基はフェニル基およびナフタレン基である。

R はメチレン基である。メチレン基は非置換メチレン基 (すなわち、-CH<sub>2</sub>-基) であるか、あるいは合成的に便利な置換された基のどれかであることができる。例示的メチレン基置換基は塩素のようなハロゲン原子、あるいは低級アルキル基であることができる。用語「低級アルキル」は本明細書全体を通して 1 個から 3 個の炭素原子を含むアルキル基、すなわち、メチル、エチル、n-プロピル、および i-プロピルの基である。R<sup>1</sup> は各々の場合において低級アルキル基の中か

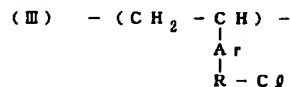
### 特開昭64-91103 (3)

式 II



によって示される種類の媒染性および架橋性の両機能を果たすことができる少くとも一つの繰返し単位を含む。

式 II を満足させる繰返し単位は式 III を満たす線状付加ポリマー中の繰返し単位の側基を



式 IV を満足する第四アミン



との反応によって改質することによって形成させることができる。

式 II, III, および IV の各々において

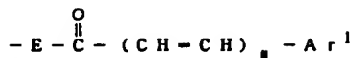
ら独立に選ぶことができる。

R<sup>2</sup> は合成的に便利な 2 価連結基のどれかであることができる。R<sup>2</sup> はアルキレン (例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、およびこれらのいずれかの分枝鎖炭水性体、のような 1 個から 6 個の炭素原子のアルキレン) ; アリーレン (例えば、上記定義の Ar の形のどれか) ; アリーレン-アルキレン (例えば、7 個から 10 個の炭素原子を含む上記のアルキレン成分とアリーレン成分との複合体) ; および -C(O)OR<sup>3</sup>-、または -C(O)NR<sup>3</sup>- から選ぶことができ、ここに、R<sup>3</sup> は上記の 2 価のアルキレン、アリーレンおよびアリーレンアルキレンの成分のどれか一つの形をとることができる。

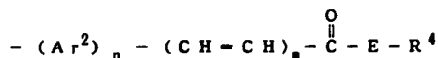
X<sup>1</sup> は光刺激されて架橋性基 X を生成することができる活性化されたビニル成分から成る基である。ポリマー主鎖を分離するよう付加されている二つの活性化されたビニル成分が光刺激付加反応の中に入るときには、1,3-シクロブチレン架橋

性基が生成される。好ましい活性化ビニル成分含有基は式VまたはVIを満たすものであり、式中において、

(V)



(VI)



$Ar^1$  は芳香族成分であり、

$Ar^2$  は2価芳香族成分であり、

Eはオキシ成分またはイミノ成分であり、

mは1または2であり、

nは0または1であり、そして

$R^4$  は末端の炭化水素基である。

芳香族成分  $Ar^1$  は便利な芳香族のどれかの形をとることができる。芳香族は式IV中のビニル基へ直接結合された五員環または六員環の芳香環の形をとることができる。芳香環は複素環または炭素環のどちらかであることができる。2-チエニ

ル、3-チエニル、2-フリル、3-フリルのような1個または2個のカルコゲンのヘテロ原子を含む芳香族炭素置換基、およびそれらと類似の縮合炭素環が特に期待される。四級化反応における縮合をさけるためには、複素環式芳香環は好ましくは窒素原子を含まない。芳香族はまたフェニル核またはナフチル核のような芳香族炭素環核の形をとることができる。芳香族は置換されているか置換されていないか、どちらかであることができる。例えば、1個から6個の炭素原子の1個または1個より多くのアルキル置換基が期待される。一般的には約15個より少なく、最適には12個より少ない合計炭素原子数を芳香族成分が含んでいることが好ましい。

$Ar^2$  は便利である2価芳香族成分のどれであってもよい。例えば、 $Ar^2$  は上述の芳香族成分  $Ar^1$  とは1価ではなく2価であるという点においてだけ異なることができる。特定の好ましい形においては  $Ar^2$  は  $Ar^1$  に関して上述した種類の2価のアリーレン成分である。

各々の場合において、 $Ar^1$  および  $Ar^2$  の芳香族炭素原子と式IVおよびVそれぞれのビニル基との間で直接的結合が存在する。 $R^2$  がアリーレン基において終るときには、アリーレン基をまた存在させることは式Iの四級化窒素原子と式Vのビニル基とを隔てる2個の連続するアリーレン基をもたらすことは明らかである。従ってこの場合にはnは好ましくはゼロである。

オキシカルボニル成分またはイミノカルボニル成分  $-E-C(O)-$  は式IVおよびVの中のビニル基の反対端へ結合した芳香環との組合せで作用して適切に活性化されたビニル基を提供する、電子引き抜き基である。イミノ窒素原子の第三の結合は水素によって満足させ得るか、あるいは、どれかの便利な炭化水素基、例えば、炭素原子が1個から6個のアルキル、最適には低級アルキル基、あるいは6個から10個の炭素原子の芳香族基（例えばフェニルまたはナフチル）、によって満たされることができる。オキシ成分およびイミノ成分はスペクトルの近紫外および可視の領域における

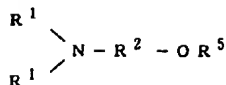
増感を助ける。

$R^4$  は便利な末端炭化水素基はどれでもよい。 $R^4$  は、好ましくは6個から10個の炭素原子のアリール基（例えばフェニルまたはナフチル基、あるいは、好ましくは1個から6個の炭素原子のアルキル基、最適には低級アルキル基であることができる。

式VおよびVIの活性化されたビニル芳香族成分はこれらの基がとり得る多くの種類の形のうちのより単純なものいくつかの例示にすぎないことは理解される。手のこんだ連結基である複数個のビニル基をもち、あるいは他のヘテロ原子を含む活性化ビニル芳香族成分はすべて可能であるが、しかし、必要とはされず、そして多くの場合において媒染剤の合成または本体を妨害し、それに見合う利点を提供することがない。

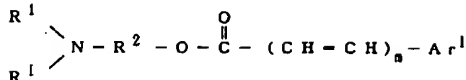
特に好ましい側基状の媒染性および架橋性の基は、式VIIの第三アミンを桂皮酸または類似酸で以って

(VI)



エステル化して第三アミンⅦを生成させることによって形成され、

(VII)



ここに、 $Ar^1$ 、 $m$ 、 $R^1$ 、および $R^2$ は前述定義のとおりであり、 $R^5$ は水素であるか、あるいは、好ましくは $R^4$ に関して上記した種類の末端炭化水素基である。

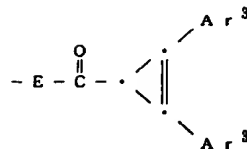
前記の活性化ビニル成分含有基は好ましいけれども、それらの構造形における他の変種が可能である。例えば、活性化ビニル成分は式Ⅸによって示される形をとる

式Ⅱの繰返し単位は媒染および架橋の両能力を与えるので、それらはパターン形成性の媒染剤ポリマー分子全体を形成することができる。式Ⅱの繰返し単位は単一ポリマー分子内で上述の変形の組合せをどれでもとることができる。式Ⅱの繰返し単位のすべてを一度に形成することが合成的に一般的には便利である。式Ⅳを満足する第三アミンの混合物は形成される繰返し単位の構造を変えるよう便利に用いることができる。本発明の特に期待される形においては、パターン形成性媒染剤は、式Ⅱの繰返し単位が式Ⅲを満たす単一のポリマー質繰返し単位を式Ⅳを満たす単一の第三アミンと反応させることによって形成される。

式Ⅱを満足する繰返し単位のパターン形成性媒染剤全体の形成が期待されるが、それは必要とされない。非露光ポリマーの現像による選択的除去を行なわせる満足できる光架橋はパターン形成性媒染剤分子のほんの少割合が式Ⅱを満足する繰返し単位で構成されるときに達成され得る。最終的ポリマー質媒染剤を構成する繰返し単位のもル基

特開昭64-91103 (6)

(IX)



ことができ、ここに、 $Ar^3$ は $Ar^1$ に関して上述したとおりに独立に選ばれ、 $E$ は前述のとおりに選ばれる。

特に好ましい形においては、式Ⅸの活性化ビニル成分はオキシカルボニル・3-(1,2-ジアリールプロペン)の形をとる。

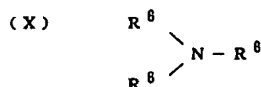
$Z$ は便利な電荷釣り合い用の対イオンはどれであってもよい。式ⅢおよびⅣによって示される合成経路を式Ⅱの繰返し単位の調製においてとる場合には、 $Z$ ははじめはクロライド・アニオンである。しかし、クロライド・アニオンはブロマイド、ヨーグaid、 $p$ -トルエンスルホネート、トリフルオロボレート、などのような他の便利なアニオンのどれかで以て容易に変換され得る。

単で少くとも20%が式ⅠまたはⅡを満足することが好ましい。より好ましい最終的ポリマー質媒染剤においては、モル基準で繰返し単位の約30から80%が式ⅠまたはⅡを満足する。

露光時に式Ⅱを満足する繰返し単位からつくり出される式Ⅰを満足する繰返し単位の数は適切な現像を許すのに必要とされるもの以上である必要はない。すなわち、媒染剤被膜を現像時において不溶性にするのに必要とされる以上には架橋性繰返し単位が存在する必要はない。一般的には、露光領域と非露光領域との間の満足できる識別は、式Ⅰを満足する繰返し単位が媒染剤ポリマーを形成する合計の繰返し単位の1から5%を数えるときに、露光の際に実現される。式Ⅰを満足する単位へ転化されない式Ⅱを満足する繰返し単位は露光時においてパターン形成性媒染剤の高感度水準を維持するという有用な機能を果たし、そして、露光と現像に続いて、媒染性部位として有用であり、以下で述べる任意的の繰返し単位Ⅹと同様に、媒染剤ポリマーへ他の有用性質を与える。

## 特開昭64-91103 (6)

パターン形成性媒染剤の繰返し単位のどれもが架橋用部位を提供する必要はないけれども、繰返し単位の各々が媒染性部位を提供することは、最大の媒染能力にとって一般的には好ましい。媒染性でかつ架橋性の部位を提供する式IIの繰返し単位のほかに、媒染することが可能であるがしかし架橋性であり得ない繰返し単位を含むパターン形成性の媒染剤は、式Xを満足する第三アミンを式IVを満足する第三アミンと混合し次いで混合物を式IIIを満足する繰返し単位をもつポリマーと反応させることによって、便利に

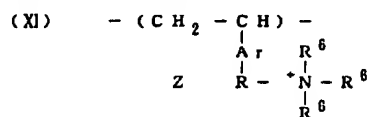


形成させることができ、

$R^6$  は各々の存在位置において独立に、炭素原子数が1個から18個である炭化水素基またはオキシ置換炭化水素基であり、ただし、少なくとも二つの存在位置においては $R^6$  は1個から3個の炭素原子を含む。

ルはオメガ-ヒドロキシアルキル、例えば、 $\beta$ -ヒドロキシエチル、 $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、 $\beta$ ,  $\gamma$ -ジヒドロキシプロピル、などである。

式Xの第三アミンは式IVの第三アミンと競合して式XIを満足する繰返し単位を形成し、



ここに、Ar, R,  $R^6$  およびZは前述のとおりである。

前記から、本発明のパターン形成性媒染剤が、媒染剤ポリマーのすべての繰返し単位が媒染性部位を提供しながら、かつ、媒染性部位対架橋性部位の比が単に式IVおよびVを満足する第三アミンの比率を選ぶことによって望みどおりに、容易に制御しながら、容易に形成され得ることは明らかである。

本発明はパターン形成性媒染剤ポリマーの各繰返し単位内で媒染性部位を提供することができ、

$R^6$  の炭化水素成分は、シクロアルキルを含むアルキル、あるいは1個から6個の炭素原子を含むアルケニル、6個から10個の炭素原子を含むアリール、あるいは7個から18個の炭素原子を含むアルカリール、から好ましくは選ばれる。

少くとも一つの存在位置においては、 $R^6$  は一つまたは一つより多くの点においてパターン形成性媒染剤の特性を増強することができ、そして好ましくはそのように選ばれる。 $R^6$  がアルキレン基であるときには、それは補助的架橋部位を提供することができる。例えば、 $R^6$  は熱的に誘導される架橋のための部位を提供することができる。特に好ましい形においては、 $R^6$  はアリル基である。 $R^6$  がオキシ置換基例えばヒドロキシ-またはアルコキシ ( $C_{1-8}$ ) 置換基を含むときには、それは上塗りポリマー層の接着を促進することができる。例えば、パターン形成性媒染剤を用いるフィルター要素を形成する際に、媒染されるべき異なる染料を各々吸収させた逐次層を塗布することが期待される。特に好ましいオキシ置換アルキ

そしてこれが通常は好ましいけれども、本発明はこの形に制約されるものではない。もし、式IIを満足するホモポリマーを選ぶ代りに、式IIIを満足するその繰返し単位のある割合だけをもつもう一つの慣用的ポリマーを置換えるならば、媒染性部位の数は意のままに調節することができる。式IIIの繰返し単位のほかに、出発ポリマーは慣用的のビニル付加ポリマー繰返し単位の一つまたは組合せを含むことができる。例えば、アクリルおよびメタクリルの酸、エステル、およびアミドの繰返し単位；ビニルアルコール；スチレン繰返し単位；および、アルキレン（例えばエチレンとプロピレン）繰返し単位、はすべて期待される。式I, II, およびXIを満足する繰返し単位がパターン形成性媒染剤のモル基準で少くとも50%、最適には少くとも90%占めることが一般的には好ましい。

本発明のフィルター要素中に含まれる架橋された媒染剤を形成する際に用いられるパターン形成性媒染剤は水素結合性極性溶剤の中で溶かすことができる線状ポリマーである。好ましいポリマー



## 特開昭64-91103 (7)

は水溶液またはアルコール性溶液の中で分散され得るものである。約20,000から200,000、好ましくは約40,000から150,000の範囲にあるポリマー分子量(重量平均)が普通の現像剤によるきれいな除去を達成するのによく適する。ポリマー分子量は特記しないかぎり、寸法的排除(size exclusion)クロマトグラフ法によって測定されるべきものと理解され、その方法は、W. W. ヤウ、J. J. カークランド、および、D. D. プライのワイリー・インターサイエンス、J. ワイリー・アンド・サンズ、1979年の "Modern Size Exclusion Liquid Chromatography" において詳細に記述されている。それらの重量はポリスチレン標準と相関している。

パターン形成性媒染剤ポリマーの活性化ビニル基は短かい方の波長のUV輻射線へ直接的に反応することができるが、スペクトルの近紫外部および可視部への露光による光架橋を達成するには、パターン形成性媒染剤組成物中に増感剤が組入れられる。それらの増感剤はしかし、本発明のフィ

ルター要素の本質的部分でも好ましい部分でもなく、なぜならば、はじめに存在している増感剤が現像中に媒染剤組成物から通常滲出されるからである。その種の増感剤はスペクトラの米国特許4,147,552により開示されており、ファン・アレンらの米国特許4,002,886 および4,119,488 において開示されるセナゾリン並びに2-(ジ(複素環カルボニル)メチレン)-チアゾリンおよびセナゾリンである。

パターン化される媒染剤ポリマーおよび吸収され媒染されるアニオン性染料のほかの他の配合剤は本発明によるフィルター要素の中で必要とされない。

本発明の好ましい形においては、パターン形成前後の両方における媒染剤ポリマーは「無色」であり、すなわち、可視スペクトル内で25 $\mu$ mまでの被膜の厚さで、0.02濃度単位以下、好ましくは0.01濃度単位以下の吸収を示すものとして定量的に定義される。繰返し単位I、II、IIIおよびXIはいずれも可視スペクトル内の色に寄与することが

できる発色団を含んでいない。さらに、コポリマー製造に用い得る、上記で名前をあげたものを含めた、ビニル付加ポリマーの共通の繰返し単位も、同様に発色団をもっていない。

増感剤は、スペクトルの近UV部分内の光を吸収するものである限り、着色される必要がない。無色の増感剤が用いられる場合には、その増感剤がパターン化された媒染剤中に残存するか、あるいは除去されるかは重要なことでない。

可視スペクトル内で光を吸収する増感剤は必然的に媒染剤組成物へ色を付与する。幸いなことに、非露光領域内で媒染剤を除く同じ現像手続および洗滌手続はまた上述の好ましい増感剤を露光領域から効果的に除去する。通常の現像と洗滌の際に除去されない増感剤に出会うとしても、より低いと考えられるその増感剤濃度それ自体は多くの場合において、パターン形成される媒染剤組成物中で望ましくない保持色を最小化するのに適切であることが認められる。

本発明の媒染剤組成物中において慣用的な媒染

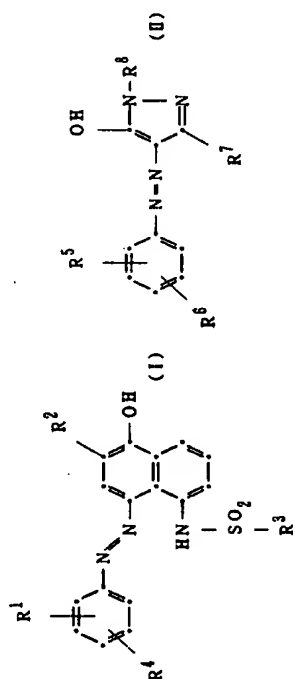
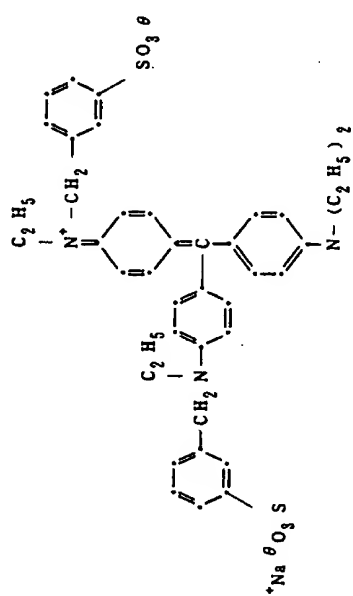
性アニオン染料をどれでも用いることができる。マック・グッキンとコーエンによる米国特許4,220,700 によって開示される媒染性染料を例証として引用する。

例示的の好ましい黄色、マゼンタ、およびシアンの染料を表Iで列記する。

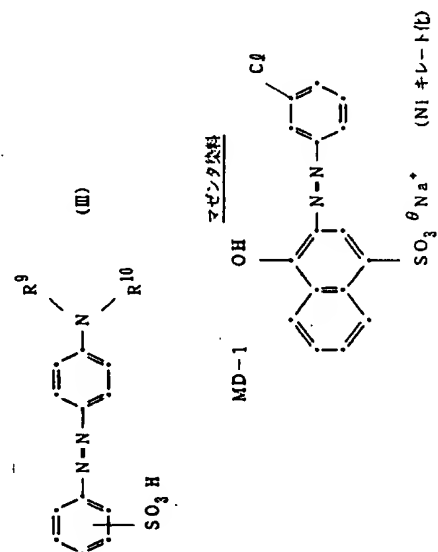
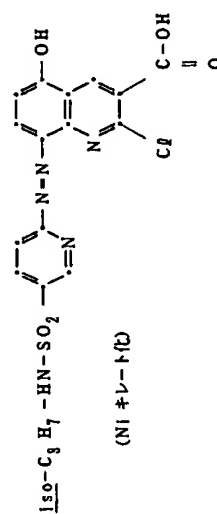
特開昭64-91103 (8)

表 1

MD-2

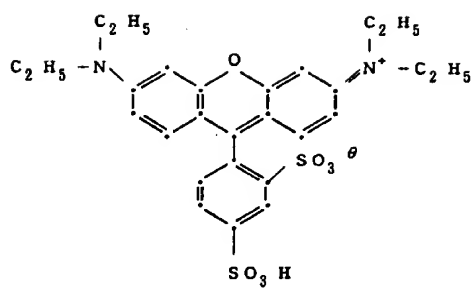


MD-3

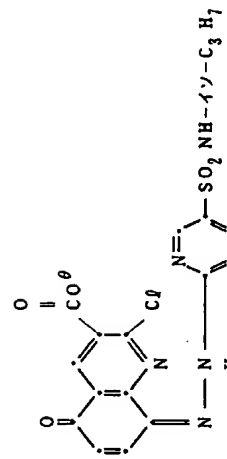


## 特開昭64-91103 (9)

MD-4

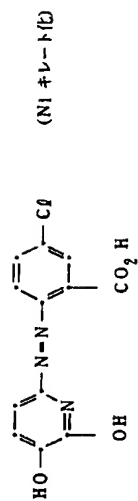


(N1 + レート化)



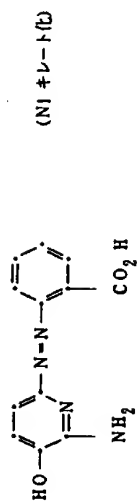
MD-5

MD-6



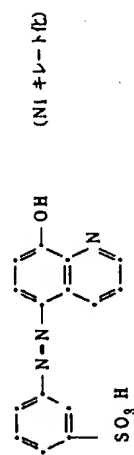
(N1 + レート化)

MD-7



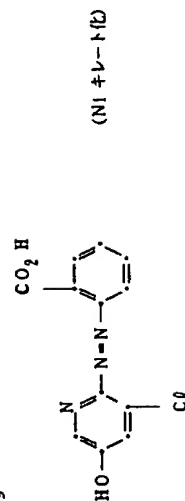
(N1 + レート化)

MD-8



(N1 + レート化)

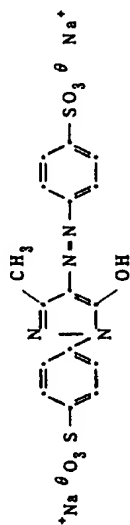
MD-9



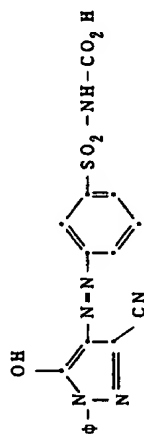
(N1 + レート化)

## 黄色染料

YD-1



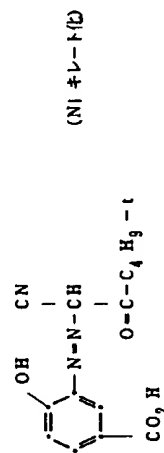
YD-2



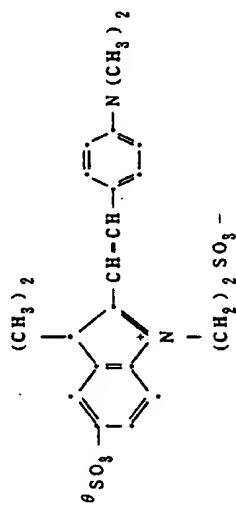
YD-3

ドライマリン®アリリアント・イエロー K-362  
(クロロピリミジン反応性基をもつモノアノ染料)

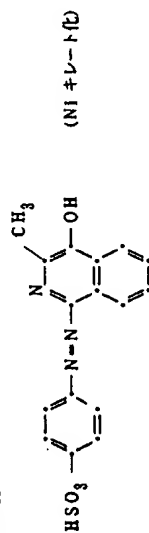
YD-4



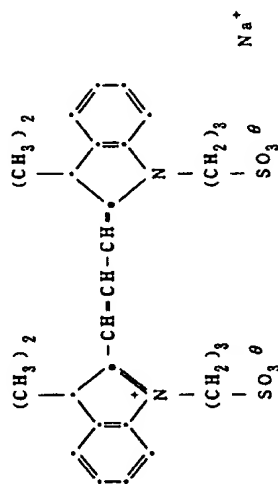
MD-10



MD-11



MD-12

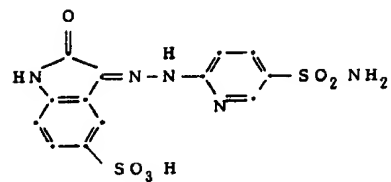


特開昭64-91103 (10)

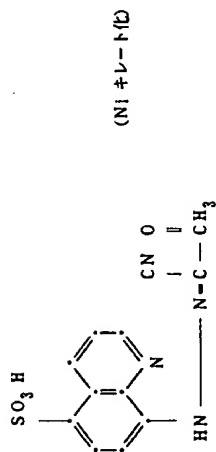
染料名	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
MD-13	-4-SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-SO <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	-CH <sub>3</sub>	H
MD-14	-3-CO <sub>2</sub> H	-SO <sub>2</sub> NHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H
MD-15	-4-SO <sub>3</sub> H	-SO <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	-CH <sub>3</sub>	H
MD-16	-3-SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-SO <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	-CH <sub>3</sub>	H
MD-17	-3-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	-CH <sub>3</sub>	H
MD-18	-3-SO <sub>3</sub> H	-SO <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	-CH <sub>3</sub>	-2-CF <sub>3</sub>
MD-19	-3-SO <sub>3</sub> H	-SO <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	-CH <sub>3</sub>	-4-CF <sub>3</sub>
MD-20	-3-SO <sub>3</sub> H	-SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> H	-CH <sub>3</sub>	H

特開昭64-91103 (11)

YD-7

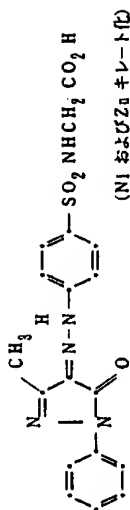


YD-5



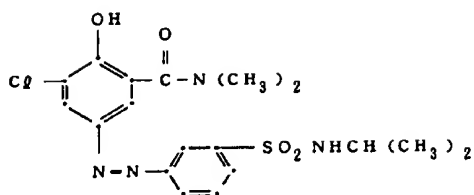
(N1 キレート化)

YD-6

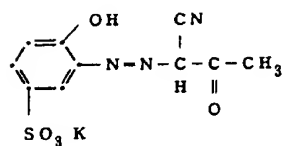


(N1 および Zα キレート化)

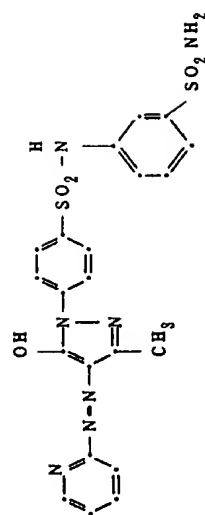
YD-8



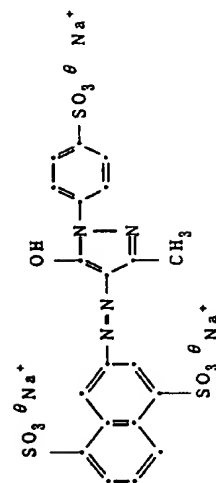
YD-9








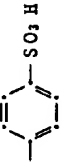

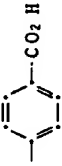
YD-10

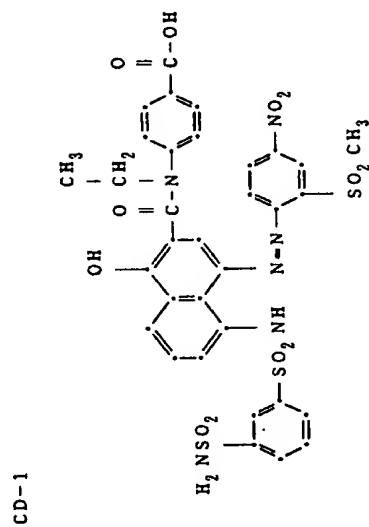


YD-11



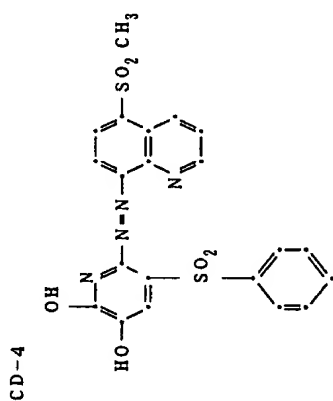
染料名	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	染料名	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>
YD-20	-3-CO <sub>2</sub> H	H	-CH <sub>3</sub>		YD-12	-4-SO <sub>3</sub> H	H	-CH <sub>3</sub>	
YD-21	-3-SO <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	H	-CN		YD-13	-3-SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	5-CO <sub>2</sub> H	-CN	
染料名	R <sup>9</sup>	R <sup>10</sup>			YD-14	-3-SO <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	H	-CN	
YD-22	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H							
YD-23	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>							
YD-24	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>			YD-15	-4-SO <sub>3</sub> H	H	H	

染料 No.	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>
YD-16	-4-SO <sub>3</sub> H	H	-OH	
YD-17	-4-SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	H	-OH	
YD-18	-4-SO <sub>3</sub> H	H	-CONH <sub>2</sub>	
YD-19	-3-Cl	H	-CH <sub>3</sub>	



CD-2 銅フタロシアニン四スルホン錯四ナトリウム塩  
 CD-3 プロシオン<sup>TM</sup>トルコ石色HA (モノクロロトリアジン反応性基を含むスルホン化銅・フタロシアニン)

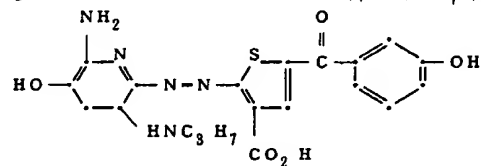
(Ni + レート化)



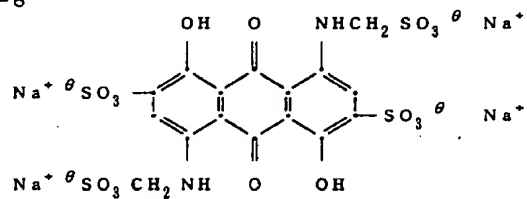
# 特開昭64-91103 (13)

CD-5

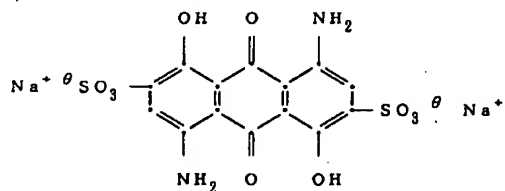
(Ni + レート化)



CD-6

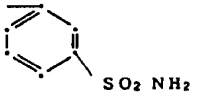

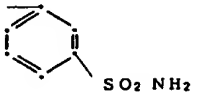
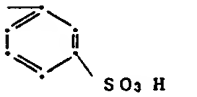
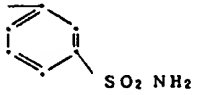


CD-7



染料 No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
CD-8	-2-SO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	-SO <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	-CH <sub>3</sub>	4-NO <sub>2</sub>
CD-9	-2-SO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	Cl		4-NO <sub>2</sub>
CD-10	-2-SO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	-SO <sub>2</sub> NHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		4-NO <sub>2</sub>
CD-11	-2-SO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	-SO <sub>2</sub> NH-t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		4-NO <sub>2</sub>

## 特開昭64-91103 (14)

染料 No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
CD-12	$-2-SO_2(CH_2)_2CO_2H$	$-SO_2NHCH_3$		4-NO <sub>2</sub>
CD-13	$-2-SO_2(CH_2)_2CO_2H$	$-SO_2N$ 		4-NO <sub>2</sub>
CD-14	$-2-SO_2CH_3$	Cl		4-NO <sub>2</sub>
CD-15	$-2-SO_2(CH_2)_2CO_2H$	$-SO_2N(C_2H_5)_2$		4-NO <sub>2</sub>
CD-16	$-2-SO_2(CH_2)_2CO_2H$	$-SO_2N(CH_3)_2$	-CH <sub>3</sub>	4-NO <sub>2</sub>

好ましいアニオン染料はフィルター層中へのインビションのために極性溶剤中で容易にとかすことができる。水性染料溶液を使用することができる。しかし、フィルター層と相容し得る他の便利な極性溶剤を用いることができ、あるいは必要ならば水との組合せで用いることができ、例えば、メタノール、エタノール、ジメチルスルホオキシド、ジオキサン、エタノールアミン、あるいはそれらの混合物である。好ましい溶剤はフィルター層中へ吸収され得る染料の量を増すものである。代表的には、少量の界面活性剤もフィルター層の濡れを助けるために染料溶液へまた添加される。

いくつかの以下により特定の述べる好ましいフィルター要素構成においては、異なる吸収染料を各々含む二つの重ね合わせた層が単一のフィルター要素を構成するのに用いられる。各々の染料が一つのフィルター層へ閉じ込められることを保証する手段として、異なる染料を含む隣接フィルター層の間の遮断層を用いることができる。有用

な遮断用物質は当業において知られており、例えば、ニトロセルロース、ポリ(グリシジルメタクリレート)、ポリ(メチルメタクリレート)、およびポリ(イソプロペニルケトン)を含む。

ポリエステル・アイオノマーは遮断物質の好ましい種類を構成する。上述の基準を満たすポリマーの特に好ましい種類は光架橋性のポリエステル・アイオノマーである。好ましいポリエステル・アイオノマー中では、ポリエステルは、アルカリ金属スルホネート基あるいはイミド窒素原子置換基として1価カチオンを含むイミノジスルホン単位を含む少くとも一つの芳香族ジカルボン酸誘導体単位を含む。架橋性ポリエステル・アイオノマーは好ましくは架橋性部位を提供し得る非芳香族性エチレン性不飽和を含むジカルボン酸誘導体単位を含む。

特に好ましい形においては、ポリエステルは少くとも3個のジカルボン酸誘導体単位を含む。一つのジカルボン酸誘導体単位は光架橋性単位である。この単位は前述の活性化用輻射線への



## 特開昭64-91103 (15)

露光時に他のポリマー類上の類似単位と架橋する。もう一つのジカルボン酸誘導単位は疎水性の単位である。第三のジカルボン酸誘導繰返し単位はスルホネート・イオン性基、すなわち、親水性単位から成る単位である。光架橋性単位はポリエステル合計の酸単位の30から90、好ましくは30から70モル%から成ることができる。疎水性およびイオン性の単位はポリエステルの合計酸単位のそれぞれ5から50、および2から40モル%から成ることができる。光架橋性基はポリマー主鎖の一部あるいはポリマー主鎖からの側基のどちらかであることができる。

ポリエステル・アイオノマーおよび遮断層形成におけるそれらの利用についての特定の例はアルセシらの米国特許3,929,489、ワグナーらの英国特許1,407,059、およびハートマンの米国特許4,315,978において見出すことができる。ポリエステル・アイオノマーは、薄膜として被覆されるときでも高度に有効である。

特に好ましいポリエステル・アイオノマーは表

ルホフェノキシ) - 1,3 - ベンゼン - ジカルボキシレート (45:50:5)

PEI-3 ポリ〔1,4 - シクロヘキシレンビス(オキシエチレン) - 3,3' (1,4 - フェニレン) ジアクリレート - コ - 3,3' - ソディオイミノスルホニル - ジベンゾエート (95:5)〕

本発明のカラーフィルター配列は中間挿置フィルター要素の二つ、三つあるいはより多くのセットで形成される。これらのフィルター要素はそれらの通過のスペクトル領域において異なる。個々のフィルター要素は通常は原色のものであり、減色法の原色（すなわち、青、緑、または赤の光を吸収しかつ可視スペクトルの残りからの光を通過する）であるか、加色法の原色（すなわち、青、緑、または赤の光を通過しかつ可視スペクトルの残りからの光を通過する）のいずれかである。これらのフィルター要素は1個の染料または複数の

IIに列記されている。慣行により、ポリエステルグリコール部分をまず記載し、続いて、1個より多くのグリコール部分が存在するときには括弧内にモル%が記入され、次にポリエステルのカルボン酸部分が記載され、これらの部分のモル%が括弧内に記入されている。

表 II

PEI-1 ポリ〔エチレン - コ - 1,4 - シクロヘキシレンジメチレン (70:30) 1,1,3 - トリメチル - 3 - フェニル - 5,4' - インダンジカルボキシレート - コ - 3,3' - ソディオイミノスルホニル - ジベンゾエート (45:50:5)〕

PEI-2 ポリ〔エチレン - コ - 1,4 - シクロヘキシレンジメチレン (70:30) 1,1,3 - トリメチル - 3 - フェニル - 5,4' - インダンジカルボキシレート - コ - 5 - (4 - ソディオス

染料を含むことができる。複数の染料が1個のフィルター要素中に存在する場合には、それらの染料は混合されることができ、あるいは別々の層の中で分離されることができる。これらのフィルター要素は、適切な染料と幾何的形狀を通じて、慣用的パターンのいずれかを形成することができる。異なるフィルターパターンの例証は、バイエルの米国特許3,971,085、ヤマナカの米国特許4,084,532、ブラゼイらの米国特許4,307,105、ウィットモアの米国特許4,387,140、ヒロフミらの米国特許4,383,017、アオノの米国特許4,380,144、および、ギルムアらの米国特許4,411,973によって提供される。

本発明の特定の好ましい形においては、カラーフィルター配列は青、緑、および赤のフィルターの中間挿置パターンを示し、各フィルターは残りのフィルターに関して横方向でずらされる。必要とされるわけではないけれども、大部分の応用については、すべてのフィルターが便利には、共通の平面支持表面上のような、共通平面内に横

## 特開昭64-91103 (16)

たわる。

電子的画像形成は現今では直交パターンで以て最も普通に実施されるので、本発明の好ましいカラーフィルター配列は直交パターンを引用することによって解説される。異なるパターンの二つの単純なフィルター配列が図1と3に示されており、それらの中で、図1中の青、緑、および赤のフィルターB1、G1、およびR1と図3中のB2、G2およびR2は一つの共通平面内に横たわるストライプの形をとっている。図1のフィルター配列は等しい数の青、緑、および赤のフィルターを含むが、図3のフィルター配列は1個の青、1個の赤、および2個の緑のストライプを各繰返し順序で与えている。緑のストライプの頻度を比較的增加す理由は、人間の眼がその情報の大部分をスペクトルの緑部分からひき出すということである。このように、画像センサーにおいて緑色光へ付加荷重を与えることがしばしば望ましい。

図1のフィルター配列の一つの可能性のある構成が図2に示されている。透明支持体は上面3を

提供し、その上に二つの別々の中間挿置層が置かれている。一つの層M1は第一の減色法の原色、この場合にはマゼンタ染料、を含み、層C1は第二の減色法の原色、この場合にはシアン染料、を含む。層M1およびC1の上には二つの別々の中間挿置層、C2およびY1が置かれている。層C2はまた第二の減色法の原色染料、この場合にはシアン染料、を含み、そして層Y1は第三の減色法の原色、この場合には黄色染料、を含む。

青、緑、および赤のフィルターの各々は二つの層から形成されることを見る事ができる。青と赤のフィルターは共通のマゼンタ層M1を分け合っている。緑と赤のフィルターは共通の黄色層Y1を分け合っている。各緑色フィルターの下層C1と各青色フィルターの上方層C2は一つのシアン染料を含む。層C1とC2は、必要というわけではないが、同じシアン染料を含むことができる。さらに、層C1とC2とは隣接しているので、それらが一緒になって青色フィルターの上層と緑色フィルターの下層とを形成する単一層を形

成することができることは明らかである。

図1のカラーフィルター配列パターンを形成するよう示される特定の層選択はいくつかの代替し得る層選択の例示にすぎないことは理解される。図2のフィルター構成においては、マゼンタ染料および黄色染料の層の位置(location)は交換することができる。同様に、シアン染料と黄色染料との層の位置、あるいはシアン染料とマゼンタ染料との層の位置は交換されることができる。また、二つの上方層の位置は二つの下方層の位置と交換することができる。

図3のカラーフィルター配列の例示的構成は図4に示されている。透明支持体5は二つの別々の中間挿置層が上に位置している上部面7を提供するよう示されている。層Y2は第一の減色法の原色染料、この場合には黄色染料を含み、そして層C3は第二の減色法の原色染料、この場合にはシアン染料を含む。下方層Y2とC3との上には二つの別々の中間挿置層、M2とC4とがのっている。層C4はまた第二の減色法の原色染料、この

場合にはシアン染料を含み、そして、層M2は第三の減色法の原色染料、この場合にはマゼンタ染料を含む。

青、緑、および赤のフィルターの各々は二つの層で形成されていることを見る事ができる。緑と赤のフィルターは共通の黄色層Y2を共有している。青と赤のフィルターは共通のマゼンタ層M2を共有している。各青色フィルターの下層C3と各緑色フィルターの上層層はシアン染料を含む。層C3とC4は好ましくは同じシアン染料を含む。さらに、層C3とC4は隣接しているので、それらが一緒になって、緑色フィルターの上層と青色フィルターの下層とを形成する単一層を形成することが明らかである。

図3のカラーフィルター配列パターンを形成するよう示される特定の層選択はいくつかの代替し得る層選択の例示にすぎないことは一応理解できる。図4のフィルター構成においては、シアン染料と黄色染料との層の位置は相互交換されることができる。また、この二つの上方層は二つの下方

## 特開昭64-91103 (17)

層とその位置を相互交換されることができる。マゼンタ染料を黄色またはシアンの染料と相互交換することは、青、赤、および赤のフィルターの相対的頻度を変更するが、しかし、もしこの結果が特定の応用について意図されるならば実施することができる。

図1および3のフィルター配列パターンにおいて、青、緑および赤のストライプの幅は個別ピクセルの所望幅と一致するよう通常は選ばれるが、しかし、これらのストライプはピクセルの直角の領域寸法 (orthogonal areal dimension) - 例えば、長さ - を規定することができない。画像センサーあるいは慣用の輝度変調器 (luminance modulator) のようなフィルター配列と一緒に用いられる別の要素が各ピクセルの長さを規定する際の頼りにされている。

ここで用いる場合に、用語ピクセルは画像の面的に限定された単一情報単位として定義される。画像を構成するピクセル数は応用に応じて広く変えることができる。合衆国においては、放送テレ

ビジョン画像は約 282,144 ピクセルを含む。はるかに少ないピクセル数を含むフィルター配列を画像の形で情報を送るのに用いることができるが、絵画的画像形成には少くとも約  $2 \times 10^5$  ピクセルを含む本発明によるフィルター配列が期待され、メガピクセルのフィルター配列、少くとも  $1 \times 10^6$  ピクセルをもつもの、が高い視覚的品質の画像をつくるために期待される。

個別の青、緑、および赤のフィルターが各々単一ピクセルへ限定される、本発明によるフィルター配列を構成することが可能である。図5においては単一ピクセルの青色フィルターB3、緑色フィルターG3、および赤色フィルターR3の例示的パターン10が示されている。層配列20および30は二つの減色法の原色の層パターンを示し、それらは青、緑、および赤のフィルターパターンをつくるように重ねることができる。層配列20は、黄色染料とマゼンタ染料をそれぞれ含む二つの層M4およびC5から成る。層Y3はフィルターG3とR3を形成する領域へ制限される。層C5

はフィルターG3とB3を形成する領域へ制限される。層M3はフィルターB3を形成する領域へ制限され、一方、層M4はフィルターR3を形成する領域へ制限される。

図示されている層配列の36個のピクセル部分図の内部では、隣接層を隔てる境界はまたピクセル境界を形成する。層境界でないピクセル境界は破線によって示される。各々の層配列内においてピクセル境界の半分だけが形成されるべき層境界を必要とする。このように、層境界の必要性はこの配列構造によってかなり緩和される。

図5は、性質上模式的であるが、層配列用の支持体を示していない。層配列のどれかを支持体の最も近くで被覆することができ、残りの層配列が上に重なっている。図3と4のフィルター配列の場合と同じく、シアンフィルターと黄色フィルターはもし必要な場合にはその位置を相互交換できる。層M3とM4は、必要ならば、同じマゼンタ染料を含むことができ、そして、必要ならば、単一塗布組成物を使って同時に形成させることが

できる。図5のフィルターパターンを規定する例示的ピクセルは図3および4と似た緑色フィルター対赤および青色フィルターの不釣り合いな重みづけ (weighting) を含むことが認められる。しかし、青、緑、および赤のフィルターの等しい数のピクセルで限定された中間位置パターンを必要ならば形成させることは予想される。

図1から5のフィルター配列は二つの重ねた層に頼っており、各々が異なる減色法の原色染料を含み、各フィルターを生成する。この配置は加色法原色染料で構成されるフィルターを用いる場合と比べて光の透過および吸収において利点を提供する。効果的であるためには加色法原色染料はスペクトルの青、緑、または赤の部分の一つにおいて光を透過し、かつ、可視スペクトルの残りの三分の二における光を有効に吸収せねばならない。例えば、単一緑色染料を含むフィルターは理想的には 500 から 800 nm の光を透過し一方では 400 から 500 nm および 600 から 700 nm の光を効率的に吸収する染料を必要とする。これらの理想的緑色

## 特開昭64-91103 (18)

フィルターの要請事項は二つの層、すなわち黄色染料を含む層とシアン染料を含む層、を使ってはるかにより手軽に近似させることができる。黄色染料とシアン染料はともに 500 から 800 nm の範囲において効率的に光を透過せねばならないことを注目すべきである。シアン染料は 400 から 500 nm の領域において支配的に透過性であり、そして黄色染料はこの波長域において支配的に吸収性であるが、この二つの染料は一緒になって、光を効率的に吸収するこのスペクトル範囲の吸収性質と透過性質との組合せのどの場合にも有効であり得る同じことはスペクトルの 600 から 700 nm 領域についてもあてはまる。このように、緑色染料はリジッド (rigid) な吸収および透過の特性 (profile) を満足するよう選ばねばならないが、シアン染料と黄色染料は本発明による別々の層の中で用いることができ、染料の吸収および透過の特性におけるずっと大きい幅が可能である。同じ考察は青色フィルターと赤色フィルターとの構成にもあてはまる。

れらは三つの加色法原色フィルターのセットの二つだけに相当する面積を占有する。フィルター層の面積的ひろがりを制限するための可能性のある技法はどれでも本発明の期待内にあるが、 $1 \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup> またはそれ以下のような個別ピクセルの制限された面積を必要とする応用については、フィルター層はフォトパターニング (photo patterning) によって最も便利に構成される。

フォトパターニングを施こされるフィルター層は平面状支持体表面上へ光不溶性物質の溶液を塗布することによって最も便利に構成される。塗布後、支持体を回転させ、塗布された組成物に作用する遠心力を発生させ、それを均一な厚みの層に形づくらせる。その後、溶剤、最も代表的には水、を室温または昇温下のどちらかで層を乾燥することによって除去する。生成する固体層を次に化学輻射線、代表的には紫外輻射線へ両面的に露光させて所望のパターンを規定する。露光後、層を、非露光領域において層を選択的に洗いきる現像剤と接触させる。層をもった支持体は代表的に

本発明の好ましい形においては、少なくとも一つのそして好ましくは各々のフィルター層が制御された厚さのものであり、かつ単一の減色法原色染料を含む。単一の減色法原色染料の使用は層の色相 (すなわち、スペクトルの吸収および透過の特性) を染料組合せを使って可能であるよりも詳細に制御されることを可能にする。加色法または減色法原色染料のどちらかの組合せ割合の差は層色相をずらす不幸な作用をもち、一方、単一染料の使用はこの困難性を全く除外する。

制御された厚さのフィルター層を用いることは光の吸収および透過の制御をさらに改善する。フィルター層の光学的濃度はそれが与えられた領域内に含む染料の量の直接的関数である。均質な染料濃度を含む均質な厚さの層は均質な光学的濃度を示す。均質な光学的濃度は不均質層への染料の施用を奨励することによって理論的に可能であるが、実際には、普通に用いられる染料分布技法で以て可能ではなかった。

フィルター層は面積的に制限され、従って、そ

は現像剤中に没すか、あるいは、現像剤で以て噴霧されている間回転させて、均一な現像剤接触を保証する。

パターン付けされたフィルター層が形成されたのち、それは好ましくは単一の減色法原色染料で以て染色される。これは、溶液状の染料をフィルター層と接触状態にさせ、そして染料をフィルター層中へしみこませることによって達成される。染料がインビシジョンによって層に入るにつれて、フィルター層はしみこんだ染料量と直接的関係において光学的濃度を増す。染料によるフィルター層の飽和が近づくと、追加的な染料のインビシジョン速度、従ってフィルター層の光学的濃度のそれ以外の増加の速度は次第に下がる。このことは、フィルター層の目標光学的濃度がインビシジョン持続時間を正確に制御することなしに、再現性よく達成されるという利点を提供する。フィルター層を染料で以て飽和させることが好ましく、ここで、「飽和」とは染料インビシジョン継続時間を2倍にするときに5%以下だけ増加した光学

## 特開昭64-91103 (19)

的濃度を生成させる染料濃度と定義される。

支持体上に置かれるべき二つの層の一つが形成されたのち、第二のフィルター層は同じ工程順序により、ただし、パターンとその位置だけが異なりかつ減色法原色をしみこませることによって、形成させることができる。図2と4を参照すると、支持体上で第二層を形成する工程はまた重ねられる層の第一層を形成することができる。例えば、フィルター層M1と次に施用される塗布用組成物とだけをもつ支持体1、あるいは、フィルター層Y2と次に施用される塗布用組成物とだけをもつ支持体5を回転コーティングすることによって、一つの均質層が形成されて、はじめに形成されるフィルター層の上にそれが存在する場所において重なり、かつ、支持体と直接的に残りの領域において接触する。露光パターンを適当に選ぶことにより、図2中の層C1とC2、あるいは、図4中の層C3とC4、が同じ塗布用組成物を使って同時に形成され得る。各々の場合において、これによって、二つの一体的に接合された付加的フィ

ルター層、すなわち、支持体上で直接的に横たわる第二フィルター層と第一の上に重なったフィルター層、が生ずる。最後の上乗りフィルター層は上記の工程順序を繰返すことにより、露光パターンと用いる減色法原色染料のみを変えて、形成させることができる。

フィルター層飽和のための上記利点のほかに、フィルター層の飽和は、低濃度染料が存在しているときよりも大きい程度に隣接フィルター層から染料を吸収するのを阻止するよう役立つことは注目されるべきである。しかし、フィルター層は一つの減色法原色染料で以て飽和されていてもある場合にはそれでも異なる染料を受け入れることは注目されねばならない。また、はじめに染料を含まないフィルター層が別の染料含有フィルター層の上でパターン化されるときには、その上に重なるフィルター層は下層にあるフィルター層からの拡散によって染料を受け入れやすい、ということも注目されるべきである。それゆえ、フィルター層が隣接層から染料を受けとりあるいは隣接層へ

染料を与えることがないよう、本発明のフィルター配列を構成することが好ましい。

本発明のパターン形成性媒染剤はフィルター層間の染料移行を著しく減少させる。染料の速走は特定の染料選択によってさらに減らすことができる。上記の減色法原色染料の速走を最少化する上述の試みと両立し得るもう一つの選択は、フィルター層が形成されたのちにかつ隣接フィルター層を形成させる前に、拡散遮断体をフィルター層表面上に配置することである。上記の試みはすべて、もちろん、隣接フィルター層からの染料の界面混合に対して敏感でない応用についてはそれらの試みを用いる必要がないという点において、任意的なものである。効果的な試みのどれかを用いることが期待されるけれども、すぐれた結果は一般的には各種試みの組合せを用いることによって達成することができる。

上述の本発明によるフィルター配列は既知の画像センサーと画像表示デバイスとの組合せにおいて有用である個別の要素の形にある。本発明の別

の形においては、フィルター配列は画像センサーと画像表示デバイスとの一体的構成要素を形成する。

本発明の一つのその種の別の形は、フィルター配列が可視表面上で多色画像を表示するための一体的部分であるデバイスである。図6はその種の一体的な多色画像表示デバイス100の模式的詳細図である。10個のピクセルの一つの序列の断片図が示されており、緑色光透過性ピクセル $P_G$ 、青色光透過性ピクセル $P_B$ 、および赤色光透過性ピクセル $P_R$ を含む。可視スペクトル全体、例えば白色光、からの光はデバイスの下部表面101において受けることができる。光はまずD1、D2、D3、D4、D5、D6、D7、D8、D9およびD10によって示され各々が一つのピクセルに相当する面積を占めている輝度変調器の配列によってさえぎられる。輝度変調器は透過される入射光の割合を選択的に調節することができる。それらの変調範囲は、それらが透明である、すなわち、全入射光が透過される、一方の端から、それらが

## 特開昭64-91103 (20)

完全に不透明である、すなわち、入射光が全く透過しない、もう一方の端へわたることができる。実際においては、それらの変調範囲ははるかに限定され得る。輝度変調器が少くとも約 0.5 の光学的濃度範囲をもつことが一般的には好ましく、少くとも 3.0 の光学的濃度範囲が好ましい。輝度変調器は性質上デジタルであり、一つの光学的濃度端から他の光学的濃度端へのみ切替えることができるものである。あるいはまた、輝度変調器はそれらの両端間の所望光学的濃度のどれかへ選択的に変えることができる。

輝度変調器は透過光の割合を制御された様式で変えるが、通常は色光度の識別の手段とはならない。光透過における色光度識別はフィルター層の機能であり、それらの層はここでは例証の目的で図1のフィルター層パターンとして示されている。この形態においては、フィルターはピクセル境界とそれらの軸においてだけ同延的であるので、輝度変調器はピクセル境界と同延的であるよう選ばれる。透明支持体103は輝度変調器とフィルター

層との間に挿置されて示されている。

輝度変調器と、フィルター層によって形成される青、緑、および赤のフィルターとを一緒に機能させることは、表面101において受けとられる白色光が上面105から多色画像として透過されることを可能にする。この多色画像は慣用的投射スクリーンのような反射面上へ、眼で見るために投射することができる。あるいはまた、画像はデバイスの上面105上で見ることができる。このデバイスはデバイスを通ずる光透過の方向が逆であっても本質上同じ様式で作動する。一般的には、ピクセルは肉眼が個別に解像できるよりも小さくつくられ、局在画像領域中の各種の色相の感覚をもたらす。

多色画像表示デバイスの特定例を提供するために、全色的に増感されたハロゲン化銀乳剤層を支持体103上に塗布して輝度変調器を形成させる。連続のハロゲン化銀乳剤層はピクセル境界を正確に規定する能力において制限があるが、鋭いピクセル境界並びに  $1 \times 10^{-8} \text{ m}^2$  以下のピクセル面積が

乳剤層をマイクロセル中に置くことによって実現させることができる。

眼で見ることができる多色画像を形成するためにデバイス100のハロゲン化銀乳剤層はその上面105を通して画像的に露光される。フィルターは青、緑、または赤の光だけを各マイクロセル中の輻射線感知性のハロゲン化銀に到達させる。例えば、青のフィルターはその背後のハロゲン化銀乳剤層の露光用青色光のみを透過する。もし青色フィルターが露光時に光を吸収しないかあるいは緑色光および/または赤色光を受ける場合には、光は下層にある乳剤層へ透過しない。その後、ハロゲン化銀乳剤層は現像されてマイクロセル中に金属銀を画像的につくり出す。ハロゲン化銀乳剤および現像は、マイクロセルにあたる光がある域値をこえる場合にハロゲン化銀のほとんど全部あるいはほとんどゼロが金属銀へ還元されるように制御されるか、あるいは、金属銀が露光中に受容する光子の数の直接的および間接的関数として形成されるように制御されることができる。直接

的ポジ型 (direct positive) ハロゲン化銀乳剤は光露出の間接的機能として現像時に金属銀を生成し、一方、ネガ型ハロゲン化銀乳剤は露出の直接的機能として金属銀を生成する。残留ハロゲン化銀をすべて現像および定着したのち、デバイス100上の入射光は眼で見ることができる多色画像を生成し、その画像は投影によるかあるいはデバイス表面で直接的に見ることができる。支持体、マイクロセル、および、ハロゲン化銀乳剤の組成と処理は上記引用のブレイジャーらの米国特許4,307,165；ウィットモアの米国特許4,387,146；ギルムアらの米国特許4,411,973において開示されている。他の慣用的輝度変調器は開示されるハロゲン化銀乳剤層変調器に置換され得ることが特定の期待される。

本発明を満足するフィルターを画像感知デバイス中へ一体化することも期待される。好ましいマルチピクセル半導体デバイスへの本発明の応用を例証する図7に言及すると、平行な垂直の破線によって規定され、本発明による中間 (interline)

## 特開昭64-91103 (21)

電荷伝送素子(CCD)のピクセルが示されている。半導体基板201、代表的には単結晶シリコン基板、が示されていて上部主面203と下部主面205とをもつ。導電層207は下部主面を蔽っている。半導体基板はN伝導型領域209と上部主面203から拡散によって形成されるP伝導型ウェル211とをもつ。フォトダイオードが上部主面からN拡散213によりピクセル内の中央で形成される。フォトダイオードの機能は露光時に受容される光量と比例してPウェルへ電子を供給することである。

電子は隣接の電荷伝送素子へ供給される。電子移送用の埋れたチャネルをつくるために、浅いN伝導型領域215が上部主面に隣接して置かれている。このようにして形成される埋設チャネルはフォトダイオードから隣接CCDへひろがる。望ましくない横方向の電荷伝導を防ぐために、チャネル・ストップとよばれるP<sup>+</sup>伝導型ゾーン217がフォトダイオードと隣接CCDを他の隣接表面構造から孤立させる。

されることができる。

比較的厚いレンズ支持層233がフィルターの上に横たわり、上部表面235を提示する。ピクセルレンズ要素237が支持体層の上部表面上に置かれている。このレンズ要素はピクセルの境界から内向きに間隔がとられ、従って、すべての隣接ピクセルのレンズ要素から横方向で隔てられている。レンズ表面239は必要ならば半円筒状であり得るが、しかし、好ましくは半球形であり得る。本発明の最適の形においては、ピクセル境界内の支持層表面235は多角形であり、そしてレンズ縁端はピクセル境界と平行でありかつそれから丁度内向きに間隔がとられている。このことは枕形のレンズをもたらす。

垂直矢印によって示される、レンズ表面239にあたる光は支持層233内の収斂する矢印によって示されるとおり、内向きに曲げられる。光はフォトダイオード表面上の焦点Fへ向けて示されている。

レンズからフォトダイオードへ光を内向きに向

代表的には多結晶シリコンから形成されるゲート電極219は半導体基板の上面に重なって示されている。多結晶シリコンは透明であるので、代表的にはアルミナで形成される光遮蔽体221がゲート電極の上に横たわっている。透明絶縁体223が、半導体基板の上部主面全体の上に横たわりかつまたゲート電極を光遮断体から隔てるよう、示されている。代表的には、絶縁体は二酸化珪素であり、硝子酸塩ガラスのような不動態物質の表面下層(surface laydown of passivant)が普通である。単位として示されているけれども、絶縁体は代表的にはいくつかの逐次的製作段階で形成される。普通には平面化層(planarizing layer)とよばれる透明絶縁層225が平滑表面227を提供するように置かれており、その表面は実際には非平面状であり得るけれども、平面状の表面として示されている。この表面上で、ピクセル境界内に上に重ね合わせたフィルター層229および231から成るフィルター配列が置かれている。フィルター配列は前述の各種の直交パターンのどれか一つで構成

けることはフィルターの中央部のみによって光を受けさせることは注目されるべきである。このように、レンズ構成はピクセル境界とフィルター要素との縁端整列が光学的な不利をおこすことなく緩和されることを可能にする。

例示的半導体デバイスの1個のピクセルだけが図7に示されているが、実際のデバイスは本質的に類似のピクセルのきわめて多数を含み、実際の数は使用される応用に応じて $10^3$ から $10^6$ 個の程度の範囲にある。本発明はフォトダイオードへ光を向けることに関して述べてきたが、多くのCCDが光を直接に感知するために構成されること、そして、そのような応用に対して各CCDセンサーが中央のピクセルの位置を占めること、が予測される。レンズ構成は、光感知効率を増すことができるけれども、フォトダイオードにも、CCDセンサーにも必要とされるものではない。

本発明のフィルターと両立し得る別の半導体画像センサー構造の変種は当業において知られている。バイエルの特許3,971,065はフィルター

構造と画像感知との関係を特に例証している。ムラコシの米国特許4,455,575 はフォトダイオードをCCDと組合せて用いるセンサーを例証している。イシハラの米国特許4,322,753 は画像センサー用のPウェル構造を例証している。ウアイスの米国通し番号No.853,330(1980年4月18日登録)(表題:「レンズ状ピクセルをもつ光感知デバイス」。同一譲受人。)は好ましいレンズ構造の詳細を開示している。

#### 実施例

本発明は以下の特定の実施例を参照することによってよりよく理解され得る。

#### 製造 1

##### 2-N,N-ジメチルアミノエチルシンナメートの製造

0℃でヘアルゴン下において冷却されたメチレンクロライドの100mlの中の2-N,N-ジメチルアミノエタノール9.0g(0.10モル)の機械的攪拌溶液へ、滴状で、100mlのメチレンクロライドの中の新たに蒸溜したシンナモイルクロライドの

7.36(m, 3H, 芳香族)  
7.51ppm(m, 2H, 芳香族;  
 $^{13}\text{C}$  nmr ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ )  
166.8 (C=O),  
144.3 (ビニル-CH-アリール),  
133.9 (芳香族C-1),  
129.7 (芳香族C-4),  
128.4 および 127.6 (芳香族C-2,  
C-6, C-3, C-5),  
117.6 (ビニル-CH-CO),  
61.7 ( ) -CH<sub>2</sub>),  
57.4 (N-CH<sub>2</sub>),  
45.2ppm(N-CH<sub>3</sub>).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_2$  についての分析値:

計算 C, 71.2; H, 7.8; N, 6.4

実測 C, 71.4; H, 7.8; N, 6.2

#### 製造 2

##### 3-N,N-ジメチルアミノプロピルシンナメートの製造

製造1で用いた類似の方式でこの物質をつくり、

#### 特開昭64-91103 (22)

16.7g(0.10モル)を添加した。反応混合物を室温で一晩攪拌し、溶剤を蒸発させ、残留固体を100mlの水に溶かした。この溶液を1N水酸化ナトリウム溶液の1当量で処理し、遊離アミンをエーテルの3×150mlの各部の中へ抽出した。組合せたエーテル部分を水で、そして次に飽和塩化ナトリウム溶液で以て洗滌し、硫酸ナトリウム上で乾燥し、斥過し、溶剤を蒸発させた。残留油を3インチのベグロー (Vogreux<sup>TM</sup>) カラムを通して180℃/1.5mmHgにおいて蒸溜し、以下の性質を示す所望の物質の19.4g(88.5%)が得られた。

マス・スペクトル, m/e  $\text{M}^+$  = 219;

$^1\text{H}$  nmr ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ )

2.32(s, 6H, N-CH<sub>3</sub>),

2.14(t, 2H, CH<sub>2</sub>-N),

4.81(t, 2H, CH<sub>2</sub>-O),

6.45(d, 1H, J=16Hz,

ビニル-CH-C(O)),

7.20(d, 1H, J=16Hz,

ビニル-CH-アリール),

次の性質を示す油の収率88.3%を得た。

沸点 142℃/0.1mmHg;

マススペクトル, m/e  $\text{M}^+$  = 233;

$^1\text{H}$  nmr ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ )

7.63(d, 1H, J=16Hz,

ビニル-CH-アリール),

7.46(m, 2H, 芳香族),

7.32(m, 3H, 芳香族),

6.41(d, 1H, J=16Hz,

ビニル-CH-C(O)),

4.35(t, 2H, CH<sub>2</sub>-O),

2.24(t, 2H, CH<sub>2</sub>-N),

2.20(s, 6H, CH<sub>3</sub>-N),

1.90ppm(m, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>);

$^{13}\text{C}$  nmr ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ )

166.8 (C=O),

144.6 (=CH-アリール),

134.4 (芳香族C-1),

130.2 (芳香族C-2),



## 特開昭64-91103 (23)

128.8 および 128.0 (芳香族 C-2,  
C-6, C-3, C-5),  
118.1 (ビニル=CH-CO),  
62.8 (CH<sub>2</sub>-O),  
56.1 (CH<sub>2</sub>-N),  
45.3 (CH<sub>3</sub>-N),  
27.0ppm (C-CH<sub>2</sub>-C).

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> の分析値:

計算 C, 72.1; H, 8.2; N, 6.0

実測 C, 72.0; H, 8.2; N, 5.8

製造 3

2-N,N-ジメチルアミノエチル 3-(2-チ  
エニル)-2-プロペノエートの製造

製造 1 で用いた類似の方式でこの物質をつくり、  
次の性質を示す油の 91.2% の収率を得た。

沸点 140℃/0.1mmHg;

<sup>1</sup>H nmr (δ, CDCl<sub>3</sub>)

7.76 (d, 1 H, J = 16Hz, アクリレー  
トビニル=CH-チエニル),

7.34, 7.23 (d の対, 2 H, チエニル  
H-3 および H-5),

7.04 (m, 1 H, チエニル H-4),

6.26 (d, 1 H, J = 16Hz,

アクリレート=CH-C=O),

4.27 (t, 2 H, CH<sub>2</sub>-O),

2.13 (t, CH<sub>2</sub>-N),

2.80ppm (s, 6 H, CH<sub>3</sub>-N);

<sup>13</sup>C nmr (δ, CDCl<sub>3</sub>)

188.3 (C=O),

139.2 (チエニル C-2),

136.9 (ビニル=CH-チエニル),

130.5 (チエニル C-5),

128.1, 127.7 (チエニル C-3 および  
C-4),

110.7 (ビニル-C-C-C=O),

61.8 (CH<sub>2</sub>-O),

57.0 (CH<sub>2</sub>-N),

45.4ppm (CH<sub>3</sub>-N).

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> S の分析値:

計算 C, 58.8; H, 8.2; N, 14.2

実測 C, 58.4; H, 8.9; N, 14.5

製造 4

2-N,N-ジメチルアミノエチル 3-(2-フ  
リル)-2-プロペノエートの製造

製造 1 で用いた類似の方式でこの物質をつくり、  
次の性質をもつ油の収率 88% を得た。

沸点 128℃/0.25mmHg;

マススペクトル m/e M<sup>+</sup> = 209;

<sup>1</sup>H nmr (δ, CDCl<sub>3</sub>)

7.46 (d, 1 H, フラニル H-5),

7.41 (d, 1 H, J = 16Hz,

ビニル=CH-フラニル),

6.60 (d, 1 H, フラニル H-3),

6.45 (m, 1 H, フラニル H-4),

6.35 (d, 1 H, J = 16Hz,

ビニル=CH-C=O),

4.28 (t, 2 H, CH<sub>2</sub>-O),

2.64 (t, 2 H, CH<sub>2</sub>-N),

2.33ppm (s, 6 H, CH<sub>3</sub>-N);

<sup>13</sup>C nmr (δ, CDCl<sub>3</sub>)

188.8 (C=O),

150.4 (フラニル C-2),

144.3 (フラニル C-5),

130.7 (ビニル=CH-フラニル),

115.3 および 114.2 (フラニル C-3  
およびビニル=CH-C=O),

111.8 (フラニル C-4),

61.8 (CH<sub>2</sub>-O),

57.4 (CH<sub>2</sub>-N),

45.8ppm (CH<sub>3</sub>-N).

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> の分析値:

計算 C, 63.1; H, 7.2; N, 6.7

実測 C, 63.2; H, 7.2; N, 6.1

製造 5

3-N,N-ジメチルアミノプロピル 3-(2-  
フリル)-2-プロペノエートの製造

製造 1 で用いた類似の方式でこの物質をつくり、  
次の性質をもつ油の収率 86.8% を得た。

## 特開昭64-91103 (24)

沸点 120℃/0.15mmHg;

マスペクトル,  $m/e$   $M^+ = 223$  ;

$^1H$  nmr ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ )

7.48 (d, 1H, フラニルH-5),

7.42 (d, 1H,  $J = 16Hz$ ,

ビニル=CH-フラニル),

6.59 (d, 1H, フラニルH-3),

6.43 (m, 1H, フラニルH-4),

6.28 (d, 1H,  $J = 16Hz$ ,

ビニル=CH-C=O),

4.22 (t, 2H,  $CH_2$ -O),

2.38 (t, 2H,  $CH_2$ -N),

2.22 (s, 3H,  $CH_3$ -N),

1.84ppm (m, 2H, C- $CH_2$ -C);

$^{13}C$  nmr ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ )

188.4 (C=O),

150.5 (フラニルC-2),

144.3 (フラニルC-5),

130.8 (ビニル=CH-フラニル),

115.5 (ビニル=CH-C=O),

和塩化ナトリウム溶液で以て洗滌し、硫酸ナトリウムで以て乾燥し、溶剤を蒸発して油を残留させ、これを 205℃/1.0mmHg で真空蒸留して88.9%の収率の所望生成物を得た。この物質は次の性質を示した。

マスペクトル,  $m/e$   $M^+ = 232$  ;

$^1H$  nmr ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ )

7.57 (d, 1H,  $J = 16Hz$ ,

ビニル=CH-アリアル),

7.48 (m, 2H, 芳香族),

7.33 (m, 3H, 芳香族),

7.21 (s, 1H,  $D_2O$  で以て交換,

-C(=O)-NH-),

6.34 (d, 1H,  $J = 16Hz$ ,

ビニル=CH-CO),

3.48 (m, 2H, - $CH_2$ -NH-C=O),

2.40 (t, 2H,  $CH_2$ -N),

2.24 (s, 6H,  $CH_3$ -N),

1.71ppm (m, 2H, C- $CH_2$ -C);

114.3 (フラニルC-3),

111.9 (フラニルC-4),

82.4 ( $CH_2$ -O),

55.8 ( $CH_2$ -N),

45.1 ( $CH_3$ -N),

26.7ppm (C- $CH_2$ -C),

$C_{12}H_{17}NO_3$  の分析値:

計算 C, 64.6; H, 7.7; N, 8.3

実測 C, 64.5; H, 7.4; N, 5.5

## 製造 6

## 3-N,N-ジメチルアミノプロピルシナメートの製造

200 mlのメチレンクロライド中の機械的に攪拌され氷冷された60g (0.60モル)の3-N,N-ジメチルプロピルアミンの溶液へ 200mlのメチレンクロライド中のシナモイルクロライド(100g、0.60モル)の溶液を1時間にわたって添加した。反応混合物を室温で一晩攪拌し、次に氷浴中で冷却し、やや過剰の1N NaOH溶液で以て処理した。このメチレンクロライド溶液を次に水と約

$^{13}C$  nmr ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ )

185.8 (C=O),

140.0 (ビニル=CH-アリアル),

134.9 (芳香族C-1),

129.3 (芳香族C-4),

128.6 および 127.5 (芳香族C-2,

C-6 および C-3, C-5),

121.4 (ビニル=CH-C=O),

58.5 ( $CH_2$ -N),

45.3 ( $CH_3$ -N),

39.4 ( $CH_2$ -NH-C=O),

26.1ppm (C- $CH_2$ -C),

$C_{14}H_{20}NO_3$  Oの分析値:

計算 C, 72.4; H, 8.7; N, 12.1

実測 C, 72.1; H, 8.7; N, 12.1

## 製造 7

## ポリ(クロロメチルスチレン)の製造

5.13g (0.03125モル)の2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)を含むトルエンの954g中の、メタおよびパラ異性体の80/40混合物と

## 特開昭64-91103 (25)

しての、新たに蒸溜したクロロメチルスチレンの953.9g (6.25モル)の機械的攪拌溶液を、45分間空気を噴出させることによって脱酸し、次に80℃で15時間加熱し、室温へ冷却し、700mlのテトラヒドロフランで稀釈した。ポリマーを18ℓのメタノール中へ沈澱させ、析出によって分離し、2ℓのメタノールで以て1時間すりつぶし、析出し、追加のメタノールで洗滌し、ブフナー漏斗中でそれを通して24時間空気を引きながら乾燥した。

収率: 601g (63%)の白色粉末。マイクロ・スタイロゲルの $10^6$ から $10^3$ の気孔率のカラムを使用するテトラヒドロフラン中のゲル透過クロマトグラフィは、ポリスチレンを標準とするときに、2.79の分散度(disparity)、 $M_n = 20 \times 10^3$ 、 $M_v = 74 \times 10^3$ 、 $az = 143 \times 10^3$ を示した。

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>Clの分析値:

計算 C, 70.8; H, 5.9; N, 23.2

実測 C, 71.0; H, 6.0; N, 23.3

当量)の溶液で以て攪拌しながら処理した。ガラス瓶に再び栓をし、密封を施し、振とうして反応剤の均一分布を保證させ、再び80℃において2時間回転させた。ガラス瓶を次に室温へ冷却し、開放し、反応混合物をメタノールで以て250mlへ稀釈した。ポリマーを3ℓの酢酸エチル中へ沈澱させ、析出によって分離し、1ℓの酢酸エチルで以てすりつぶし、析出し、酢酸エチルで洗滌し、ブフナー漏斗中でそれを通して空気を24時間引込むことによって乾燥させた。

収率: 26g

C<sub>94</sub>H<sub>122</sub>Cl<sub>5</sub>N<sub>5</sub>O<sub>8</sub>の分析値:

計算 C, 69.4; H, 7.6; N, 4.3;

Cl, 10.9

実測 C, 69.1; H, 7.5; N, 4.2;

Cl, 11.1

本発明の部分であるいくつかの追加的のパターン形成性媒染剤は表IIIに列記されており、相当する燃焼分析結果は表IVに列記されている。それらのポリマーは製造8において述べた方式に従

## 製造 8

ポリ-[N-(2-シンナマトエチル)-N,N-ジメチル-N-ビニルベンジルアンモニウムクロライド・コ-N-(3-ヒドロキシプロピル)-N,N-ジメチル-N-ビニルベンジルアンモニウムクロライド(60/40モル比)](化合物11)の製造

100 mlのハイポバアル(hypovial)中でジメチルホルムアミド(DMF)35ml中の製造7からのポリ(クロロメチルスチレン)の11.49g (0.0753当量)の溶液を、DMF 10ml中の製造1からの3-N,N-ジメチルアミノプロピルシンナメート9.91g (0.0452当量)の溶液で以て処理した。反応混合物中にアルゴンを5分間噴出させ、ガラス瓶に次に栓を施し、シリコーンゴム栓とアルミニウムのクリンキャップとで以て密封し、80℃の定温浴中に置き、軸方向に30°の角度で100分間回転させた。ガラス瓶を次に水浴中で室温へ冷却し、開放し、反応混合物をメタノール7ml中の3-N,N-ジメチルアミノプロパノール3.48g (0.0336

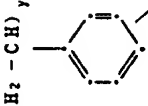
い、適切に調節してそれぞれの分子量と使用アミンのモル比を変えさせた。本発明の目標と利点を達成するパターン形成性媒染剤の組成はこれらの表に含まれるものに限定されない。

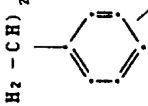
化合物	表 Ⅲ					
	y	z	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
24	70	30	C	M	M	O
25	50	40	C	M	M	O
26	90	10	C	M	M	K
27	80	20	C	M	M	K
28	70	30	C	M	M	K
29	60	40	C	M	M	K
30	50	50	C	M	M	K
31	60	40	C	M	M	I
32	60	40	B	M	M	I
33	60	40	B	M	M	I
34	60	40	B	M	M	H
35	60	40	B	M	M	H
36	60	40	B	M	M	O
37	60	40	B	M	M	N
38	60	40	D	M	M	M
39	60	40	F	M	M	M
40	60	40	E	M	M	-
41.bf	41	27	A	M	M	M

置換基<sup>a</sup>

化合物	y	z	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>
1	80	40	A	M	M	M	M	M
2	100	0	A	M	M	-	-	-
3	76	30	A	M	M	M	M	M
4	60	40	A	M	M	G	M	M
5	40	60	A	M	M	G	M	M

表 Ⅲ

$$-(\text{CH}_2-\text{CH})_y-$$


$$-(\text{CH}_2-\text{CH})_z-$$


化合物	y	z	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>
42.cd	50	30	C	M	M	K	M	M
43.ce	40	30	C	M	M	K	M	M
44.gh	40	30	A	M	M	H	M	M
45	60	40	P	M	M	H	M	M
46	60	40	F	M	M	H	M	M

\*製造8

表Ⅲの脚注:


a. 置換基:

A -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-CO-CH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

B -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-CO-CH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

C -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH-CO-CH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

D -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-CO-CH=CH-



特開昭64-91103 (26)

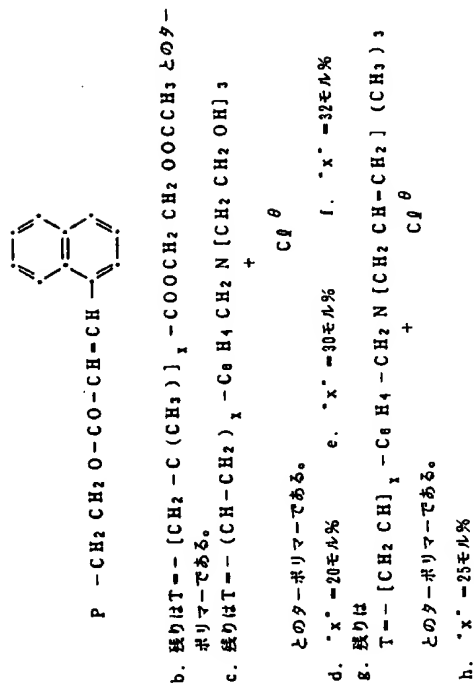


表 IV (続き)

化合物	计 算				实 测			
	C	H	N	Cl	C	H	N	Cl
25	72.7	7.6	8.1	9.6	72.4	7.4	8.0	9.8

25	70.7	7.6	6.1	9.6	69.4	7.4	5.9	8.6
26	71.9	7.7	7.1	9.5	84.3	7.5	6.1	8.3
27	71.9	7.9	6.9	9.7	71.0	7.7	6.8	7.3
28	72.0	8.0	6.7	10.0	89.3	7.8	6.4	8.3
29	72.2	8.2	6.5	10.3	71.2	7.9	6.4	8.4
30	72.3	8.3	6.3	10.7	68.6	7.8	5.7	10.3
31	69.8	7.8	6.8	10.8	68.6	8.0	6.6	11.4
32	70.6	7.6	4.4	11.2	70.6	8.0	4.2	10.9
33	69.5	7.0	4.3	10.8	70.2	8.0	4.1	10.6
34	69.8	7.7	4.2	10.8	86.2	7.7	3.8	10.4
35	—	—	—	—	—	—	—	—
36	70.6	7.4	3.8	9.6	70.6	7.4	3.6	9.4
37	72.8	7.4	4.0	10.2	71.7	7.3	3.9	9.9
38	—	—	—	—	—	—	—	—
39	—	—	—	—	—	—	—	—
40	—	—	—	—	—	—	—	—
41	87.2	7.4	3.6	9.1	83.4	7.8	3.8	9.8
42	89.9	8.1	6.2	10.5	68.1	7.8	6.0	10.1
43	68.7	8.2	6.0	10.8	65.6	8.3	5.6	10.9

- 43 -

## 特開昭64-91103 (28)

## 実施例 1

## 2 マイクロメートルの線幅のフィルター

媒染剤調合物を、3.04 g のポリ・〔N・(2・シンナマドエチル)・N,N-ジメチル・N・(4・ビニルベンジル)アンモニウムクロライド〕(化合物16)と0.09 g の増感剤 S 1、5.7・ジ・N・プロボキシ・3・(4・シアノベンゾイル)クマリンとを20mlの2・エトキシエタノール中で溶かすことによってつくった。生成溶液を一晩加温振とうした。溶液を0.45 $\mu$ mへ経過した。2000rpmでのSiO<sub>2</sub>上の遠心コーティングにより1.11 $\mu$ mのフィルム(屈折率=1.00)がつくられた。この塗膜を100℃で30分間還流浴中で焼付けた。

マスクを行なった接触露光を、オリール(Oriel<sup>TM</sup>)露光系の中で、385、405、および438 nmの輻射においてほぼ等しいピーク強度を放出し合計露光強度が10から15mJ/cm<sup>2</sup>である200W高圧Hgランプを使って、実施した。7~25秒の露光はすべて、水対アセトンの容積比が19:1の中で60秒にわたって手廻りに現像される画像を与えた。

膜はヘッドウェイ(Headway<sup>®</sup>)スピン・コーターで1000rpmで行なった。塗膜を次に100℃で15分間、還流浴中で乾燥した。塗膜の厚さを測定し、0.83 $\pm$ 0.09 $\mu$ mであることが見出された。吸収曲線が石英上の塗膜に関して得られ、それは1 $\mu$ mの厚さの塗膜について0.3光学的濃度単位の増感剤に基因する吸収を示した。

これらの塗膜を、オリール<sup>TM</sup>・モデル8089のホトレジスト照射ヘッドを使ってレゾリューション・ターゲット・ステップ・タブレット(resolution target-step tablet)の組合せを通して露光させた。モル比が3:1のn・プロパノール対n・ブタノールで以て30秒間22℃において塗膜を現像した。現像した塗膜を100℃において15分間、上述のとおり乾燥した。残留画像の厚さを各露光水準において測定した。得られたデータを規準化された厚さ(normalized thickness)対露光の対数としてプロットした。「速度」値はこれらのプロットから、規準化された厚さの50%を与えるのに必要とする露光値( $D_g^{1/2} = 24.0 \text{ mJ/cm}^2$ )をとる

2 $\mu$ mの線幅のフィルター要素がほとんど歪を示すことなく得られた。

## 実施例 2

ポリ・〔N・(3・シンナミドプロピル)・N,N-ジメチル・N・ビニルベンジルアンモニウムクロライド・コ・N,N,N-トリメチル・N・ビニルベンジルアンモニウムクロライド〕(90:10モル比)(化合物17)についての解像力および感光速度(photospeed)の評価

30mlの褐色瓶の中へ、以下の、116mgの増感剤 S 2、3・(7・メトキシ・3・クマリノイル)-1・メチルピリジニウムp-トルエン-スルホネート、2.555 gの化合物17、5 gのn・プロパノール、および10 gの蒸留水、を計り込んで、固形分15%の溶液を得た。透明溶液が得られるまで瓶を転動させた。溶液を次に注射器を利用してミレックス(Millex<sup>®</sup>)HA拒過膜(0.45 $\mu$ m)を通して経過した。拒液を5cm $\times$ 5cmの石英板並びにSiO<sub>2</sub>の8000Åの厚さの表面層をもつ直径5cmのシリコンウェハーの上に塗布した。これらの塗

ことによって誘導された。すなわち、パターン形成性媒染剤層の厚さの半分を現像後に残留させるのに必要な露光が24.0mJ/cm<sup>2</sup>であった。画像の顕微鏡写真もまた得られ、3 $\mu$ m以下の線および空隙の良好なフィルター要素解像力を示した。

## 実施例 3

ポリ・〔N・(2・シンナマドエチル)・N,N-ジメチル・N・ビニルベンジルアンモニウムクロライド・コ・N・(3・ヒドロキシプロピル)・N,N-ジメチル・N・ビニルベンジルアンモニウムクロライド〕(60:40モル比)(化合物11)の感光速度の評価

次の変更以外は実施例2と同じであった。すなわち、化合物11を化合物17に置換えた。塗布溶液固形分は水中で12.1%であり、塗布は2000rpmで行なった。塗膜の得られた厚さは1.13 $\pm$ 0.008 $\mu$ mであった。現像剤の調合はn・プロパノール対n・ブタノールのモル比が4:1であり、 $D_g^{1/2} = 7.9 \text{ mJ/cm}^2$ であった。

実施例 4

ポリ・〔N・(3・シンナミドプロピル)・N,N-ジメチル・N・ビニルベンジルアンモニウムクロライド・コ・N・(3,4・ジメトキシフェニル)・N,N-ジメチル・N・ビニルベンジルアンモニウムクロライド〕(90:10モル比)(化合物

22)の感光速度の評価

次の変更以外は実施例2と同じであった。すなわち、化合物22を化合物17に置換えた。塗布溶液の固形分はN,N-ジメチル・ホルムアミド対水が4:1の容積比である中で15.7%であった。塗膜の厚さは $0.97 \pm 0.04 \mu\text{m}$ で、 $D_g^{1/2} = 19.5 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 。

実施例 5

ポリ・〔N・(2・シンナマトエチル)・N,N-ジメチル・N・ビニルベンジルアンモニウムクロライド・コ・N・(2・プロベニル)・N,N-ジメチル・N・ビニルベンジルアンモニウムクロライド〕(40:60モル比)(化合物5)の感光

速度の評価

次の変更以外は実施例2と同じであった。すな

わち、化合物5を化合物17に置換えた。塗布溶液の固形分は水中で12.9%であった。2000rpmでの塗布により $1.01 \pm 0.07 \mu\text{m}$ の厚さの塗膜を得た。これらの塗膜をn・ブタノールで以て現像した。 $D_g^{1/2} = 14.2 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 。

実施例 7

ポリ・〔N・(2'-エチル・3・(α-ナフチル)プロベノエート)・N,N-ジメチル・N・ビニルベンジルアンモニウムクロライド・コ・N・(3・ヒドロキシプロピル)・N,N-ジメチル・N・ビニルベンジルアンモニウムクロライド〕(60:40モル比)(化合物45)の感光速度の

評価

次の変更以外は実施例2と同じであった。すなわち、化合物45を化合物17に置換えた。塗布溶液の固形分は水中で12.9%であった。2000rpmでの塗布により $0.94 \pm 0.10 \mu\text{m}$ の厚さの塗膜を得た。これらの塗膜をn・プロパノールで以て現像した。 $D_g^{1/2} = 4.0 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 。

## 特開昭64-91103 (29)

わち、化合物5を化合物17に置換えた。塗布溶液の固形分は水中で12.9%であった。2000rpmでの塗布により $1.01 \pm 0.07 \mu\text{m}$ の厚さの塗膜を得た。

これらの塗膜をモル比4:1のn・ブタノール対n・ペンタノールで以て現像した。 $D_g^{1/2} = 14.2 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 。

実施例 6

ポリ・〔N・(2・シンナマトエチル)・N,N-ジメチル・N・ビニルベンジルアンモニウムクロライド・コ・N・(3・ヒドロキシプロピル)・N,N-ジメチル・N・ビニルベンジルアンモニウムクロライド・コ・N・(3・プロパ・2・エン)・N,N-ジメチル・N・ビニルベンジルアンモニウムクロライド〕(50:25:25モル比)(化合物44)の感光速度の評価

次の変更以外は実施例2と同じであった。すなわち、化合物44を化合物17に置換えた。塗布溶液の固形分は水中で13.9%であった。2000rpmでの塗布により $1.20 \pm 0.10 \mu\text{m}$ の厚さの塗膜が得られた。これらの塗膜をモル比2:3のn・プロパノール

実施例 8

ポリ・〔N・(2'-エチル・3・(2・チオフラニル)プロベノエート)・N,N-ジメチル・N・ビニルベンジルアンモニウムクロライド・コ・N・(3・ヒドロキシプロピル)・N,N-ジメチル・N・ビニルベンジルアンモニウムクロライド〕(60:40モル比)(化合物46)の感光速度の評価

次の変更以外は実施例2と同じであった。すなわち、化合物46を化合物17に置換えた。塗布溶液の固形分は水中で14.9%であった。2000rpmでの塗布により $1.13 \pm 0.02 \mu\text{m}$ の厚さの塗膜が得られた。塗膜をモル比1:4のエタノール対n・プロパノールで以て現像した。 $D_g^{1/2} = 4.0 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 。

実施例 9

ポリ・〔N・(2・シンナマトエチル)・N,N-ジメチル・N・ビニルベンジルアンモニウムクロライド・コ・N,N,N-トリメチル・N・ビニルベンジルアンモニウムクロライド〕(化合物1)の感光速度と増感剤S2の残留密度の評価

## 特開昭64-91103 (30)

次の変更以外は実施例2と同じである。すなわち、化合物1を化合物17に置換えた。塗布溶液固体は水中で13.7重量%であり、合計ポリマーを基準に5.5%の増感剤を用いた。2000rpmでのシリコン上の塗布により $1.11 \pm 0.04 \mu\text{m}$ の厚さの塗膜が得られた。塗膜をモル比1:2のメタノール対イソブタノールで以て現像した。 $D_g^{1/2} = 14.8 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 。石英板上の塗膜の吸収スペクトルは $1 \mu\text{m}$ の厚さの塗膜について増感剤に基因する0.3の光学的濃度を示した。塗膜を $75 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ の輻射へ過剰露光(flood expose)し、30秒間現像した。残留フィルムの光学的濃度のその後の測定は増感剤に基づく吸収を示さなかった。パターン付けされた媒染剤層の吸収は380から700nmで0.01光学的濃度単位以下であった。

実施例 10増感剤をS3に変えた実施例9のポリマー

次の変更以外は実施例9と同じである。増感剤S3、3-(ペンゾ[f]クマロイル)-1-メチルビリジニウムp-トルエンスルホネート、を

いた。塗布時、その溶液は $0.8 \mu\text{m}$ の厚さの塗膜を与えた。塗膜を405nm輻射の $220 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ ヘパキンスエルマーSRA 200センサー<sup>®</sup>ステッパー(stripper)を使って露光した。モル比が1:2のメタノール対イソブタノールで以て現像したのちに、許容できる画像を得た。

実施例 13化合物1の染料吸収の評価

10重量%の水巾固形分の化合物1とポリマー合計を基準に8.0重量%のS2とを含む溶液をガラスウェハー上で5000rpmにおいて遠心塗布を施し、キャノン<sup>®</sup>PLA 501Fアライナー(aligner)を使って5秒間接触露光し、モル比1:2のメタノール対イソブタノールで以て30秒間現像し、そして遠心乾燥した。ウェハーを次に、pH10へ緩衝させた水の中のマゼンタ染料MD-1の0.2重量%を含む染料浴の中に置き、4分間放置し、水中で10秒間すすぎ、遠心乾燥し、容積比1:1のメタノール対水の中の4重量%の酢酸ニッケルの溶液の中に30秒間置き、すすぎを行ない、遠心乾燥

塗布溶液中で増感剤S2に、合計ポリマーを基準に8.5重量%の増感剤の濃度で置換え、現像前において $1 \mu\text{m}$ の厚さの塗膜について0.3の光学的濃度を示した。 $D_g^{1/2} = 20.9 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 。

実施例 11増感剤をS4に変えた実施例9のポリマー

次の変更以外は実施例9と同じである。増感剤S4、3-(5,7-ジメトキシ-3-クマリノイル)-1-メチルビリジニウムp-トルエンスルホネート、を塗布溶液中でポリマー全体を基準にして8.2重量%の増感剤の濃度で増感剤S2に置換えた。 $D_g^{1/2} = 19.1 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 。

実施例 12増感剤をS5に変えた実施例9のポリマー

次の変更以外は実施例9と同じである。すなわち、増感剤S5、4-(5,7-ジメトキシ-3-クマリノイル)-1-メチルビリジニウムp-トルエンスルホネート、を合計ポリマー基準で8.0重量%の増感剤の濃度で、増感剤S2に置換え、塗布溶液は水中で12.8重量%の合計固体を含んで

させた。生成するマゼンタ染色層は1.8の光学的濃度をもっていた。この染色層を次に水浴中に10分間置き、次いで乾燥した。染料損失の証拠は存在せず、残留光学的濃度は1.8であった。

実施例 14化合物8の染料吸収と塗布溶液の安定性の評価

合計ポリマー基準で水中固形分が12.9重量%の化合物8と合計ポリマー基準で8.4重量%のS2とを含む溶液を二つのガラスウェハー上で2500rpmにおいてスピンコーティングし、キャノン<sup>®</sup>PLA 501Fアライナーを使って10秒間露光し、n-プロパノール中で30秒間現像し、そして、遠心乾燥させた。これはじめの塗膜の厚さは $0.82 \mu\text{m}$ であり、ゲルポイント(gel point)露光(V. H. マイヤーによるJ. Chem. Phys., 12, 1944, 125ページに記載のとおり)は1.38秒であった。ウェハーの一つを次にpHを10へ緩衝させた水の中で0.5重量%の黄色染料YD-21を含む染料浴の中に置き、4分間放置し、水中で10秒間すすぎ、遠心乾燥させた。得られる黄色の染色層は2.2の光



特開昭64-91103 (31)

学的濃度をもっていた。第二のガラスウェハーを200℃で12分間、染料浴中に置く前に焼付けた。染料に起因する塗膜中の測定可能な吸収は存在しなかった。

塗布溶液を室温で褐色瓶中で貯えた。08日後、この溶液を再び上述のとおり塗布し、露光し、現像した。塗膜の厚さは0.85 $\mu$ mであり、ゲルポイント露光は1.38秒であり、これらは塗布溶液の安定性を確認した。

実施例 15三色フィルター要素媒染剤混合物 1

化合物 1	13.0 g
界面活性剤 A*	0.2 g
増感剤 S 1	1.4 g
脱イオン水	100.0 g
* ノニルフェノキシポリグリセロールの50%水溶液	

マゼンタ染料溶液 1

MD - 4	0.4 g
界面活性剤 A	0.2 g
メタノール	50 ml
pH10緩衝液	50 ml

次の手順に従って7.6cmのガラスウェハー上でカラーフィルター配列がつくられた:

1. ウェハーに2000rpmにおいて10mlの媒染剤混合物1で以て遠心塗布した。
2. ウェハーを120℃で10分間焼付け、次に20秒間UV光へ「黄色」マスクを通して露光し、フィルターの緑の組と赤の組との両方をあらわす領域における露光を可能にした。
3. ウェハーを30秒間n-プロパノール現像剤で以てすすいで非露光媒染剤を除去した。
4. ウェハーを黄色染料溶液1の中に4分間浸し、次いで脱イオン水ですすいで乾燥した。
5. ウェハーを遮断剤混合物の10mlで以て30秒間、2000rpmにおいて遠心塗布した。

媒染剤混合物 2

化合物 1	4.5 g
界面活性剤 A	0.2 g
増感剤 S 1	1.1 g
脱イオン水	100.0 g

遮断剤混合物

PEI - 1	2.5 g
ジクロロエタン	97.5 g

黄色染料溶液 1

YD - 1	0.4 g
界面活性剤 A	0.2 g
pH10緩衝液*	100.0 ml
* pH10へ緩衝された脱イオン水	

シアン染料溶液 1

CD - 1	0.25 g
界面活性剤 A	0.2 g
メタノール	50 ml
pH10緩衝液	50 ml

段階1から5を次の変更を行ないながら繰返した:

1. 媒染剤混合物1を2500rpmで遠心塗布した。
2. 露光が「シアン」マスクを通して20秒間であり、青色フィルターおよび緑色フィルターの両方を表わす領域における露光を可能にした。
3. ウェハーをシアン染料溶液1の中で2分間染色させた。

段階1から4を以下の変更を行ないながら繰返した:

1. 媒染剤混合物2を4000rpmにおいて遠心塗布した。
2. 露光を「マゼンタ」マスクを通して行ない、青色フィルターおよび赤色フィルターの両者を表わす領域における露光を可能にした。
3. ウェハーをマゼンタ染料溶液1の中で2分間染色した。

結果は高品質のカラーフィルター配列であり、この場合、(1)黄色染色フィルター層の上に重なるシアン染色フィルター層が520nmにおいて80%

特開昭64-91103 (32)

透過する緑色フィルターを生成し、(2) 黄色染色フィルター層の上に重なるマゼンタ染色フィルター層が 620nm において80%透過性である赤色フィルターを生成し、そして、(3) シアン染色フィルター層の上に重なるマゼンタ染色フィルター層が450nm において85%透過性である青色フィルターを生成した。

#### 実施例 18

##### 画像センサー

図7において示されるタイプの電荷転送素子半導体画像センサーが平面化層225を施用する段階を通して製作された。すなわち、図7に示される構造のすべてが、その平面化層の上方の要素を除いて、存在した。フィルター配列を次にそのCCDの表面上で実施例15に記載したのと類似の一連の段階によって形成されるが、ただし、染料CD-2、MD-1、およびYD-21がその順序で吸収させた。このセンサーの個別ピクセルは面積が $1 \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup>以下であった。このセンサーは画像記録においてすぐれた色光度識別を示した。

て、既知の水溶性およびアルコール性の現像剤を使って、露光に続いて現像され得るからである。

各々が単一の減色法原色染料を含む重ねられたフィルター要素によって青、緑および赤のフィルターの中間挿置パターンが形成される、本発明のいくつかの好ましい形においては、フィルターが可視スペクトルの単一の選ばれた青、緑または赤の領域への光透過をより正確に制限するという、もう一つの利点が実現される。同時に、これらのフィルターはそれらの構造の理由から濃度と色相との両方において比較的不要である。さらに、これらのフィルターは高度の正確さで以て空間的に輪郭を描くことができ、それによって極度に小さいピクセル面積を必要とする応用を可能にする。本発明の特定の好ましい形は、個別のフィルター構成要素がそれらが形成する面積の倍数である面積を占有し得るという点において、空間的規定を容易にする利点をもつ。このことは中間挿置フィルター・パターンを形成するのに必要とされる層境界を著しく減らすことができる。

#### 本発明の効果

本発明は従来の技術状態にまさる数多くの明確な利点を提供する。第一に、直接的に架橋され、それによって近紫外および可視光によってパターン付けされるポリマー質媒染剤を提供することにより、ホトレジストポリマーをそれと一緒にブレンドする必要性が除かれる、このことは得られる媒染性部位の密度を増し、結果として、媒染される染料の選ばれた濃度を与えるためのより薄い層を可能にする。本発明のフィルター要素中に存在するパターン形成される媒染剤組成物は、はじめに調合されたときと熱成時との両方において、望ましく低い水準の光学的濃度（低染色性）を示す。フィルター要素が形成される媒染剤組成物は、溶液としても塗布後においても、高水準の安定性を示すという点において利点がある。フィルター要素を形成するのに用いられる媒染剤は便利にパターン形成されるものであり、なぜならば、それらは電磁スペクトルの近紫外および可視部の波長領域内の露光に反応するからであり、そし

#### 4. [図面の簡単な説明]

図1と図3は本発明による二つの別個のフィルター配列の平面詳細図であり、

図2は図1中の切断線2-2に沿って取った断面図であり、

図4は図3中の切断線4-4に沿って取った断面図であり、

図5は第三のフィルター配列とその配列を形成する諸層との空間的關係を示す、36個のピクセルのひろげられた等角投影詳細図であり、

図6は本発明による多色画像形成デバイスの模式的断面図であり、

図7はフォトダイオード・ピクセル・センサーを用いる、中間(interline)電荷転送素子の単一ピクセルの断面図である。(図面中の図形の絶対的および相対的の寸法はともに、記述を助けるために変えられている。)

- |            |            |
|------------|------------|
| 1…支持体      | 3…上面       |
| 5…透明支持体    | 7…上面       |
| 10…一つのパターン | 20, 30…層配列 |

## 特開昭64-91103 (33)

100 …画像表示デバイス 101 …下 面  
 103 …透明支持体 105 …上 面  
 B 1, B 2 …青色フィルター  
 C 1, C 2, C 3, C 4, C 5, C 6 および  
 C 7 …シアン染料含有層  
 D 1, D 2, D 3, D 4, D 5, D 6,  
 D 7, D 8, D 9 および D 10 …輝度変調器  
 G 1, G 2 …緑色フィルター  
 M 1, M 2, M 3,  
 M 4, および M 5 …マゼンタ染料含有層  
 R 1, R 2 …赤色フィルター  
 Y 1, Y 2, Y 3 および Y 4 …黄色染料含有層  
 201 …半導体基板  
 203, 205 …基板の主面 207 …伝導層  
 209 …N伝導型領域 211 …P伝導型領域  
 213 …N伝導型拡散  
 215 …浅いN伝導型領域  
 217 …P<sup>+</sup>伝導型領域 219 …ゲート電極  
 221 …光遮蔽体 223 …透明絶縁体  
 225 …平面化用物質 227 …一つの表面

229 …フィルター  
 231 …フィルター要素 233 …レンズ支持層  
 235 …上 面 237 …レンズ  
 239 …レンズ表面

代 理 人 弁 理 士 湯 浅 恭  
 (外4名)

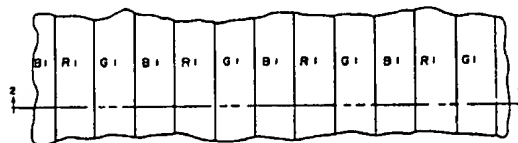


FIG. 1

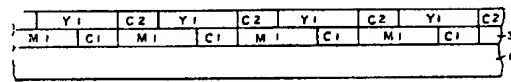


FIG. 2

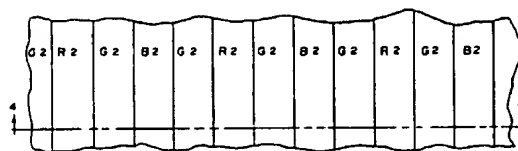


FIG. 3

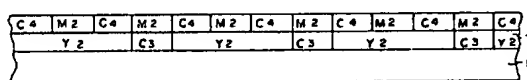


FIG. 4

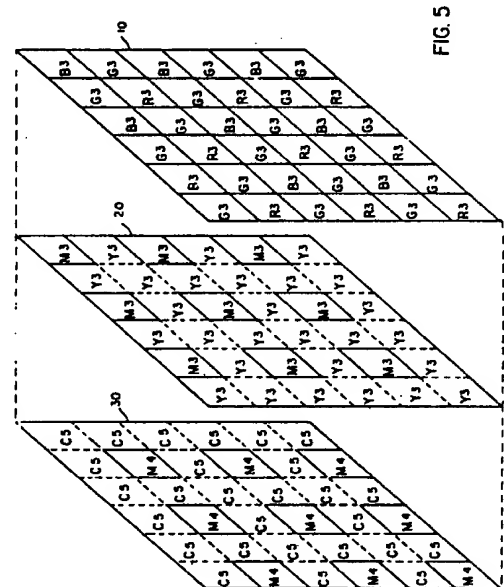


FIG. 5

特開昭64-91103 (34)

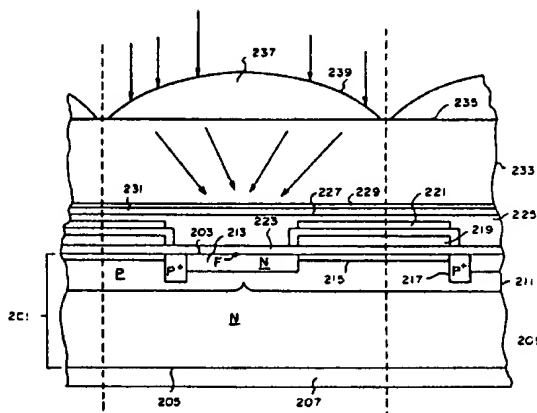


FIG. 7

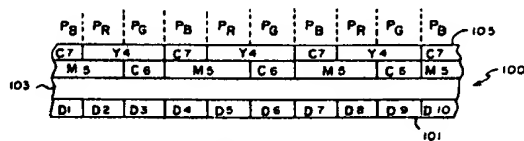


FIG. 6

## 第1頁の続き

- |      |                      |   |
|------|----------------------|---|
| ⑫発明者 | ロバート・カーティ<br>ス・デیلیー | アメリカ合衆国ニューヨーク州14616, ロチェスター市メ<br>ドーブライアー・ロード 617  |
| ⑬発明者 | ローレル・ジーン・ペ<br>ース     | アメリカ合衆国ニューヨーク州14615, ロチェスター市オ<br>ールド・ストーン・レーン・ 18 |
| ⑭発明者 | サンドラ・クレイン・<br>フィツシャー | アメリカ合衆国ニューヨーク州14626, ロチェスター市ダ<br>ンディー・ドライブ 20     |
| ⑮発明者 | マイケル・ジョン・ハ<br>ンラハン   | アメリカ合衆国ニューヨーク州14619, ロチェスター市デ<br>ヴオンシャー・コート 19    |

特開昭64-91103 (35)

(別紙)

手 続 補 正 書

昭和63年10月18日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

## 1. 事件の表示

昭和63年特許願第206216号

## 2. 発明の名称

カラーフィルター配列

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所

名 称 (107)イーストマン・コダック・カンパニー

## 4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目1番1号  
新大手町ビル206区  
電話(270)-6641-6

氏 名 (2770)弁理士 湯 浅 森

## 5. 補正の対象

明細書の〔特許請求の範囲〕の欄

## 6. 補正の内容

別紙の通り

1. 特許請求の範囲を次のとおり訂正する。

「1. カチオン性の媒染性部位を提供することが  
できるポリマーマトリックスと少なくとも一つの媒  
染されたアニオン性染料とを成る、横方向にず  
らされたフィルターの中間に挿置された組みから成  
るカラーフィルター配列であって、

フィルターの上記の組の少なくとも一つが、別個  
のエチレン性ポリマー主鎖の一部を各々形成する  
二つのエチレン単位、これら二つのエチレン単位  
の各々から懸垂している第四アンモニウム媒染性  
成分側、およびエチレン性基の付加反応によって  
光形成された媒染性成分を介してポリマー主鎖を  
架橋する成分、から成る架橋性繰返し単位を含む  
カチオン性ビニルポリマー媒染剤を含有すること  
を特徴とする、カラーフィルター配列。」

以 上

